国际机械工程先进技术译丛



微机电系统设计与加工

MEMS Design and Fabrication

（美）Mohamed Gad-el-Hak 编
张海霞 赵小林 等译



机械工业出版社
CHINA MACHINE PRESS

国际机械工程先进技术译丛

微机电系统设计与加工

MEMS Design and Fabrication

（美）Mohamed Gad-el-Hak 编
张海霞　赵小林　等译

机　械　工　业　出　版　社

本书是MEMS系列图书的一本，主要介绍MEMS技术中材料和加工方面的知识。内容包括：MEMS中的材料，MEMS制造，LIGA及其微模压，基于X射线的加工，EFAB技术及其应用，单晶SiC MEMS制造、特性与可靠性，用于碳化硅体微加工的等离子体反应深刻蚀，聚合物微系统：材料和加工，光诊断方法考察微流道的入口长度，应用于航空航天的微化学传感器，恶劣环境下的MEMS器件封装技术，纳机电系统制造技术，分子自组装基本概念及应用。

本书主要面向MEMS专业的高年级本科生和研究生，也可供MEMS技术研究人员参考。

图书在版编目（CIP）数据

微机电系统设计与加工/（美）盖德（Gad-el-Hak，M.）编；张海霞等译. —北京：机械工业出版社，2010.1

（国际机械工程先进技术译丛）

MEMS Design and Fabrication

ISBN 978-7-111-28597-7

Ⅰ.微…　Ⅱ.①盖…②张…　Ⅲ.①微电机—系统设计②微电机—加工　Ⅳ.TM38

中国版本图书馆CIP数据核字（2009）第189615号

机械工业出版社（北京市百万庄大街22号　邮政编码100037）
策划编辑：孔　劲　责任编辑：庞　晖　版式设计：霍永明
封面设计：鞠　杨　责任校对：张晓蓉　责任印制：洪汉军
三河市宏达印刷有限公司印刷
2010年2月第1版第1次印刷
184mm×260mm·34.25印张·4插页·849千字
0001－3000册
标准书号：ISBN 978-7-111-28597-7
定价：63.00元

凡购本书，如有缺页、倒页、脱页，由本社发行部调换

电话服务	网络服务
社服务中心：(010)88361066	门户网：http：//www.cmpbook.com
销 售 一 部：(010)68326294	教材网：http：//www.cmpedu.com
销 售 二 部：(010)88379649	
读者服务部：(010)68993821	封面无防伪标均为盗版

译丛序言

一、制造技术长盛永恒

先进制造技术是20世纪80年代提出的，由机械制造技术发展而来。通常可以认为它是将机械、电子、信息、材料、能源和管理等方面的技术，进行交叉、融合和集成，综合应用于产品全生命周期的制造全过程，包括市场需求、产品设计、工艺设计、加工装配、检测、销售、使用、维修、报废处理、回收利用等，以实现优质、敏捷、高效、低耗、清洁生产，快速响应市场的需求。因此，当前的先进制造技术是以产品为中心，以光机电一体化的机械制造技术为主体，以广义制造为手段，具有先进性和时代感。

制造技术是一个永恒的主题，与社会发展密切相关，是设想、概念、科学技术物化的基础和手段，是所有工业的支柱，是国家经济与国防实力的体现，是国家工业化的关键。现代制造技术是当前世界各国研究和发展的主题，特别是在市场经济高度发展的今天，它更占有十分重要的地位。

信息技术发展并引入到制造技术，使制造技术产生了革命性的变化，出现了制造系统和制造科学。制造系统由物质流、能量流和信息流组成，物质流是本质，能量流是动力，信息流是控制；制造技术与系统论、方法论、信息论、控制论和协同论相结合就形成了新的制造学科。

制造技术的覆盖面极广，涉及到机械、电子、计算机、冶金、建筑、水利、电子、运载、农业以及化学、物理学、材料学、管理科学等领域。各个行业都需要制造业的支持，制造技术既有普遍性、基础性的一面，又有特殊性、专业性的一面，制造技术既有共性，又有个性。

我国的制造业涉及以下三方面的领域：

- 机械、电子制造业，包括机床、专用设备、交通运输工具、机械设备、电子通信设备、仪器等。
- 资源加工工业，包括石油化工、化学纤维、橡胶、塑料等。
- 轻纺工业，包括服装、纺织、皮革、印刷等。

目前世界先进制造技术沿着全球化、绿色化、高技术化、信息化、个性化和服务化、集群化六个方面发展，在加工技术上主要有超精密加工技术、纳米加工技术、数控加工技术、极限加工技术、绿色加工技术等，在制造模式上主要有自动化、集成化、柔性化、敏捷化、虚拟化、网络化、智能化、协作化和绿色化等。

二、图书交流源远流长

近年来，国际间的交流与合作对制造业领域的发展、技术进步及重大关键技术的突破起到了积极的促进作用，制造业科技人员需要及时了解国外相关技术领域的最新发展状况、成果取得情况及先进技术应用情况等。

必须看到，我国制造业与工业发达国家相比，仍存在较大差距。因此必须加强原始创新，在实践中继承和创新，学习国外的先进制造技术和经验，提高自主创新能力，形成自己

的创新体系。

国家、地区间的学术、技术交流已有很长的历史，可以追溯到唐朝甚至更远一些，唐玄奘去印度取经可以说是一段典型的图书交流佳话。图书资料是一种传统、永恒、有效的学术及技术交流方式。早在20世纪初期，我国清代学者严复就翻译了英国学者赫胥黎所著的《天演论》，其后学者周建人翻译了英国学者达尔文所著的《物种起源》，对我国自然科学的发展起到了很大的推动作用。

图书是一种信息载体，图书是一个海洋，虽然现在已有网络、光盘、计算机等信息传输和储存手段，但图书更具有广泛性、适应性、系统性、持久性和经济性，看书总比在计算机上看资料更方便，不同层次的要求可以参考不同层次的图书，不同职业的人员可以参考不同类型的技术图书，同时它具有比较长期的参考价值和收藏价值。当然，技术图书的交流具有时间上的滞后性，不够及时，翻译的质量也是个关键问题，需要及时、快速、高质量的出版工作支持。

机械工业出版社希望能够在先进制造技术的引进、消化、吸收、创新方面为广大读者作出贡献，为我国的制造业科技人员引进、纳新国外先进制造技术的出版资源，翻译出版国际上优秀的制造业先进技术著作，从而能够提升我国制造业的自主创新能力，引导和推进科研与实践水乎不断进步。

三、选择严谨质高面广

1）精品重点高质　本套丛书作为我社的精品重点书，在内容、编辑、装帧设计等方面追求高质量，力求为读者奉献一套高品质的丛书。

2）专家选译把关　本套丛书的选书、翻译工作均由国内相关专业的专家、教授、工程技术人员承担，充分保证了内容的先进性、适用性和翻译质量。

3）引纳地区广泛　主要从制造业比较发达的国家引进一系列先进制造技术图书，组成一套“国际制造业先进技术译丛”。当然其他国家的优秀制造科技图书也在选择之内。

4）内容先进丰富　在内容上应具有先进性、经典性、广泛性，应能代表相关专业的技术前沿，对生产实践有较强的指导、借鉴作用。本套丛书尽量涵盖制造业各行业，例如机械、材料、能源等，既包括对传统技术的改进，又包括新的设计方法、制造工艺等。

5）读者层次面广　面对的读者对象主要是制造业企业、科研院所的专家、研究人员和工程技术人员，高等院校的教师和学生，可以按照不同层次和水平要求各取所需。

四、衷心感谢不吝指教

首先要感谢许多积极热心支持出版“国际制造业先进技术译丛”的专家学者，积极推荐国外相关优秀图书，仔细评审外文原版书，推荐评审和翻译的知名专家，特别要感谢承担翻译工作的译者，对各位专家学者所付出的辛勤劳动表示深切敬意，同时要感谢国外各家出版社版权工作人员的热心支持。

本套丛书希望能对广大读者的工作提供切实的帮助，欢迎广大读者不吝指教，提出宝贵意见和建议。

机械工业出版社

译 者 序

MEMS 的历史可以追溯到 20 世纪的五、六十年代。1959 年，著名物理学家 Richard P. Feynman 在加州理工学院发表了题为《There' s Plenty of Room at the Bottom》的演讲，提出了系统微小型化的概念，并预言了这一技术的广阔前景。随后的 30 年间，研究者在硅的各向异性腐蚀技术、薄膜淀积技术等的方面开展了大量的研究。1988 年，UC Berkely 的 Richard Muller 小组研制成功了世界上第一台硅静电马达，震惊了学术界，并带来了微机电系统的飞速发展。

目前成功的 MEMS 产品有防撞气囊加速度计、喷墨打印机打印头、计算机磁盘读写头、投影芯片、血压计、光开关、微泵、微阀、生物传感器、MEMS 微镜等。生物芯片、化学传感器、温度传感器、RF MEMS 以及纳米尺度的微机械部件等研究也相继得到了长足的发展和推进。另外，在远程通信（光通信和无线通信）、生物化学和自动控制方面等领域有着巨大的应用潜力。在未来几十年内，MEMS 技术将像微电子技术一样渗透进生活的各个角落。

随着 MEMS 发展春天的到来，学术界和产业界对 MEMS 领域的关注也在不断升温，因此有关的介绍资料和研究书籍也逐渐增多，但是这是一个多学科交叉的领域，很难找到比较全面和深入介绍的专业书，因此，我最初拿到这两本书的时候，心情十分激动，因为终于为我给研究生上的“MEMS 器件与设计”课程找到了比较好的参考书，这套书恰如入夜的春雨，给正在蓬勃发展的 MEMS 专业从业人员带来了全面而完整的专业知识。

可是，等到开始翻译才发现这是一件庞大而复杂的工作，这套书的涉猎实在是太广了，从材料、加工到设计技术，从传统的 MEMS 传感器、执行器到新兴的微流控技术等，实在非小团队所能驾驭，这要感谢我们“微米纳米加工技术国家级重点实验室”的各位同仁。最终本书由北京大学微电子学研究院和上海交通大学微纳研究院的两个团队合作完成，北京大学负责硅基的加工技术，上海交通大学的重点在于非硅技术的研发，双方从 1996 年开始就有着非常多的互补和友好的合作，涉猎了 MEMS 研发的各个方面，这 12 年的积累在这套书的翻译中得到了充分的发挥，北京大学的金玉丰教授、上海交通大学的赵小林教授作为实验室的正副主任，对本书的翻译给予了大力支持，20 多位年轻的老师和博士参与了本书的翻译工作，这是一次大规模、高效率的合作，从 2007 年 10 月到 2008 年 4 月的半年时间里，大家通力合作、互相鼓励和帮助，一口气把这 200 多万字的两本厚书翻译、校对了三遍！掩卷沉思，为大家感动，为中国感动，相信 MEMS 的春天正在向我们走来！

本书主要是介绍 MEMS 的加工和设计技术，共分 14 章详细介绍了材料、加工技术、特殊加工方法以及化学、光学等在 MEMS 加工和设计中的应用，这些章节分别由来自加拿大、印度、以色列、意大利、韩国、瑞典、美国、中国台湾和中国香港的多位知名科学家合著而成，我们的翻译队伍则主要是由北京大学和上海交通大学的多位年轻学者组成，按照章节顺序依次是张海霞（第 1 章）陈兢（第 2 章）、缪旻、安萍、丁海涛等（第 3 章）、李以贵

（第4、5章）、丁桂甫（第6章）、孙广毅（第7、8章）、刘景全（第9章）、陈庆华（第10、11章）、张锦文（第12章）、刘丽月（第13章）、陈翔（第14章）等，白艳萍、吴文刚、张锦文、方东明等参加了主要章节的审阅和修改，张海霞、赵小林老师完成了最后的审校。

张海霞

目　录

第1章　绪　　论

Mohamed Gad-el-Hak
弗吉尼亚联邦大学

制造工具是我们人类特有的能力，这种能力将人与地球上的所有其他物种区分开来，早在40万年前，古老的Homo sapiens人（智人，现代人的学名）就雕刻出了符合空气动力学的木制长矛，此后的数万年，人类制造了各种工具，尺寸从10^{-4}m到10^{2}m不等，如图1-1所示。如果纳入整个尺度范围，你会惊异地发现人类自身的尺寸恰好位于最小尺寸（亚原子粒子，约10^{-26}m）和可观测的最大尺寸（宇宙范围，量级为10^{26}m，即150亿光年）的正中间，这既不是日心说也不是地心说，而是以宇宙为中心的。人类的发展历史，是一部探索、制造和控制各种工具的奋斗史，我们不停地挑战着时间和空间的极限，作家Jonathan Swift（1726）就在他著名的《格利佛游记》中，对世界上常规物理尺度的放大和缩小进行了大胆推测⊖。从宏观上看，公元前2600年，埃及建造的胡夫金字塔高达147m，而1931年竣工的帝国大厦（1950年加了广播电视天线后）高达449m。在建筑物高度不断创下新的世界纪录的同时，我们人类的设计也在向着另外一个方向努力，一枚硬币的直径一般只略长于2cm，从13世纪起，制表工匠就开始尝试微小型化工艺，17世纪显微镜的发明则开辟了直接观察微生物、植物和动物细胞的途径，到20世纪后半叶，随着1947年晶体管的发明——集成电路技术的迅猛发展，不但把我们带入信息时代，也将我们带入了微纳米时代。

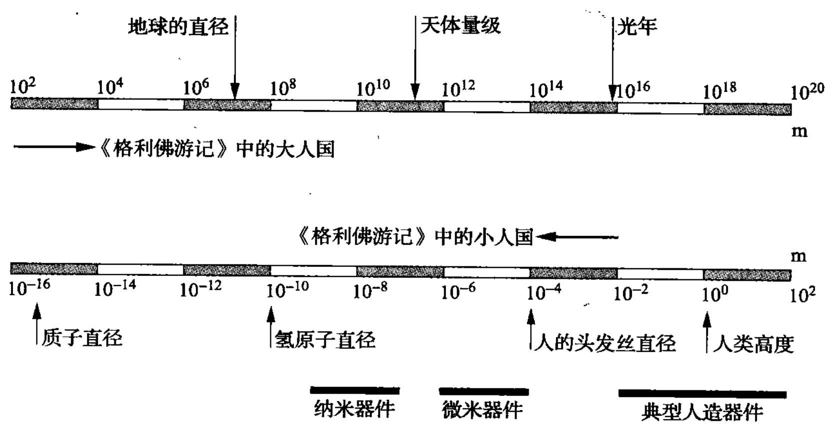


图1-1　物质的量度，以m为单位。下方低刻度自左向右延伸至上方高刻度。1m = 10^{6}μm，10^{9}mm，10^{10}Å。

微机电系统（Microelectromechanical System，简称MEMS）的起源，可以追溯到1959

⊖《格利佛游记》最初被设计为将其中一部分撰写成讽刺人类知识滥用的讽刺文学。该故事的核心，是一个对人性的激进批评文学。其中采用了微秒的反讽技巧使读者抛弃任何先入为主的偏见并挑战他们对人的最初概念。

年，著名物理学家理查德-费曼教授在美国物理学会年度会议上发表了著名的演讲[⊖]，“于细微处天地宽”，他提到“当我们在生活中需要处理一些非常细小且极易损坏的物品时，我们会情不自禁地想到如果能够制造一只机械蚂蚁来做就好了！”当时他并没有预见到微机械的众多实用价值，还感叹到“微小但活动的机械未必有用，不过制造它们一定会很有趣”。24年后，1983年2月23日费曼教授在喷气推进实验室提出了“超微小机械”，他说，“这些机器没什么用，所以我仍不明白为什么我会如此着迷于如何制造具有可动和可控部件的微小机器”。近年来，用于制造超精密机械的制造工艺有了长足进步，以硅加工为代表的一大批新型的加工技术在世界范围内得到了应用和推广，特征尺寸小于100μm的各种各样的器件先后问世，如静电的、磁的、电磁的、气动的和热驱动的执行器、电动机、阀、齿轮、悬臂、振动膜和夹具等，广泛应用于测量压力、温度、流体、速率、声音以及化学成分；它们不单是作为传感器和执行器，还作为复杂系统的重要组成部分，例如，单片系统、机器人、微发动机以及微泵等。

微机电系统（MEMS）是指特征尺寸在1～1000μm之间、利用集成电路加工技术将机械和电子元件集成的器件，MEMS器件小于人的头发丝直径，近年来出现的MEMS则进一步推动了微小型技术的发展。目前，MEMS制造技术主要包括：硅表面微加工、体硅微细加工、光刻、电镀、LIGA和电火花加工（EDM）等，本书的制造技术部分由著名专家Kovacs（1998）和Madou（2002）提供了详细的资料。

当初费曼教授的一个设想，不但引出了一个新的学科MEMS，还在人类的社会生活中发挥了巨大的作用，MEMS在各种工业和医疗等领域占有越来越多的应用，例如，汽车安全气囊用的加速度计，无钥匙控制系统，用于高清晰光学显示的微镜阵列，用于单原子成像的扫描电子显微镜探针，电路冷却用的微换热器，分离生物细胞的反应器，血液分析仪，医学导管用的压力传感器，红外探测器用的微管道，半导体激光器，微型色谱仪，高频射流控制系统，喷墨打印技术，以及用于医学领域的微量药物的受控传输和监测等。备受关注的片上分析系统有望使生物和化学分析和处理的自动化程度与计算机相当。

全球投入微米和纳米技术研究的资金从1997年的4.32亿美元增涨五倍，至2002年的22亿美元。2004年，美国国家纳米技术计划的预算接近10亿美元，全球的研发投资超过35亿美元。据估计，在10～15年内，微米技术和纳米技术将在每年的材料市场占3400亿美元，电子市场占3000亿美元，药品市场占1800亿美元。

在过去10年间，MEMS的研究呈爆炸式增长，有许多期刊是专门为MEMS技术而创办的。以MEMS为主题的国际会议和研讨会也风靡世界。同时，很多研究型的微纳技术网站也非常受欢迎。

我们出版这一套微机电系统的丛书包括三个MEMS的多个方面，或者说，是一套关于机电产品小型化的艺术和科学的丛书，系统地讨论了微机电系统设计、制造和应用，包括材料、物理模型、输运现象和加工工艺，微机电系统的电气、结构、流体、运输以及控制等章节，还涵盖了MEMS在各个领域的应用。这三本书的内容较新，全面地反映了MEMS在近年来的最新研究成果，如研究热点微尺度流体力学领域，格子波尔兹曼模型，基于聚合物的传感器和致动器、诊断工具，微致动器，非线性电动装置和分子自组等。

⊖ 所有演讲已在J. MEMS（微电子机械系统期刊）再版［1992，1（1）：60-66；1993，2（1）：4-14.］。

本书共有45个章节，由来自全球的71位权威科学家撰写，他们分别来自加拿大、美国、印度、以色列、意大利、韩国、瑞典、中国台湾和中国香港。由于由多位作者参与编写，难免在各章节的长短、深度、广度和文风上存在差异。

这套书作为MEMS手册出版，对具有工程学或科学背景的读者，具有很强的系统性和可读性，为专业技术人员和研究者提供了MEMS这一新兴学科及其未来发展的概述。这三本书⊖将为丰富微机电系统领域的著作提供有用的指南和参考，并全面介绍微细加工及微型器件的基础与应用。通过每本书的目录，读者便可看出本套书偏重于微型器件物理学，这是我们的理念：MEMS技术相对我们对其所涉及的非传统物理学的了解，已经走得太快了，只有以掌握其根本原理作为坚实基础，MEMS技术的发展才会切实受益，如果对这些物理原理的了解可以更深入，途径更经济和效率更高，那么微器件便可以为达到各种现存的和理想的应用而设计、制造和操作出来。按照这一理论，讨论控制理论、分布式控制与软件计算的章节被用来作为超前理论的支撑，以达到节约大量的能源和改善车辆及其他人工装置的高效控制策略。

开卷有益，现在你可以像格利佛一样开始在本书的各章节遨游了，你将会遇到许多奇妙的微小世界，你的旅行可能和《格利佛游记》中到“世界上几个偏远的国度”一样令人振奋和具有启发性！

参考文献

[1] Amato, I. (1998) “Formenting a Revolution, in Miniature,” *Science* **282**, no. 5388, 16 October, pp. 402–405.

[2] Angell, J.B., Terry, S.C., and Barth, P.W. (1983) “Silicon Micromechanical Devices,” *Faraday Transactions I* **68**, pp. 744–748.

[3] Ashley, S. (1996) “Getting a Microgrip in the Operating Room,” *Mech. Eng.* **118**, September, pp. 91–93.

[4] Bryzek, J., Peterson, K., and McCulley, W. (1994) “Micromachines on the March,” *IEEE Spectrum* **31**, May, pp. 20–31.

[5] Busch-Vishniac, I.J. (1998) “Trends in Electromechanical Transduction,” *Phys. Today* **51**, July, pp. 28–34.

[6] Chalmers, P. (2001) “Relay Races,” *Mech. Eng.* **123**, January, pp. 66–68.

[7] DeGaspari, J. (2003) “Mixing It Up,” *Mech. Eng.* **125**, August, pp. 34–38.

[8] Ehrenman, G. (2004) “Shrinking the Lab Down to Size,” *Mech. Eng.* **126**, May, pp. 26–29.

[9] Epstein, A.H. (2000) “The Inevitability of Small,” *Aerospace Am.* **38**, March, pp. 30–37.

[10] Epstein, A.H., and Senturia, S.D. (1997) “Macro Power from Micro Machinery,” *Science* **276**, 23 May, p. 1211.

[11] Epstein, A.H., Senturia, S.D., Al-Midani, O., Anathasuresh, G., Ayon, A., Breuer, K., Chen, K.-S., Ehrich, F.F., Esteve, E., Frechette, L., Gauba, G., Ghodssi, R., Groshenry, C., Jacobson, S.A., Kerrebrock, J.L., Lang, J.H., Lin, C.-C., London, A., Lopata, J., Mehra, A., Mur Miranda, J.O., Nagle, S., Orr, D.J., Piekos, E., Schmidt, M.A., Shirley, G., Spearing, S.M., Tan, C.S., Tzeng, Y.-S., and Waitz, I.A. (1997) “Micro-Heat Engines, Gas Turbines, and Rocket Engines — The MIT Microengine Project,” AIAA Paper No. 97-1773, AIAA, Reston, Virginia.

[12] Feder, T. (2004) “Scholars Probe Nanotechnology’s Promise and Its Potential Problems,” *Phys. Today* **57**, June, pp. 30–33.

⊖ 本次引进版权的是这三本书中的两本，所以译者序中，译者才会写到“最初拿到这两本书的时候”。——编者注。

[13] Feynman, R.P. (1961) "There's Plenty of Room at the Bottom," in *Miniaturization*, H.D. Gilbert, ed., pp. 282–296, Reinhold Publishing, New York.
[14] Gabriel, K.J. (1995) "Engineering Microscopic Machines," *Sci. Am.* **260**, September, pp. 150–153.
[15] Gabriel, K.J., Jarvis, J., and Trimmer, W., eds. (1988) *Small Machines, Large Opportunities: A Report on the Emerging Field of Microdynamics, National Science Foundation*, published by AT&T Bell Laboratories, Murray Hill, New Jersey.
[16] Gabriel, K.J., Tabata, O., Shimaoka, K., Sugiyama, S., and Fujita, H. (1992) "Surface-Normal Electrostatic/Pneumatic Actuator," in *Proc. IEEE Micro Electro Mechanical Systems '92*, pp. 128–131, 4–7 February, Travemünde, Germany.
[17] Garcia, E.J., and Sniegowski, J.J. (1993) "The Design and Modelling of a Comb-Drive-Based Microengine for Mechanism Drive Applications," in *Proc. Seventh International Conference on Solid-State Sensors and Actuators (Transducers '93)*, pp. 763–766, Yokohama, Japan, 7–10 June.
[18] Garcia, E.J., and Sniegowski, J.J. (1995) "Surface Micromachined Microengine," *Sensor. Actuator. A* **48**, pp. 203–214.
[19] Goldin, D.S., Venneri, S.L., and Noor, A.K. (2000) "The Great out of the Small," *Mech. Eng.* **122**, November, pp. 70–79.
[20] Gravesen, P., Branebjerg, J., and Jensen, O.S. (1993) "Microfluidics — A Review," *J. Micromech. Microeng.* **3**, pp. 168–182.
[21] Ho, C.-M., and Tai, Y.-C. (1996) "Review: MEMS and Its Applications for Flow Control," *J. Fluids Eng.* **118**, pp. 437–447.
[22] Ho, C.-M., and Tai, Y.-C. (1998) "Micro–Electro–Mechanical Systems (MEMS) and Fluid Flows," *Annu. Rev. Fluid Mech.* **30**, pp. 579–612.
[23] Hogan, H. (1996) "Invasion of the Micromachines," *New Sci.* **29**, June, pp. 28–33.
[24] Karniadakis, G.E., and Beskok A. (2002) *Microflows: Fundamentals and Simulation*, Springer-Verlag, New York.
[25] Knight, J. (1999) "Dust Mite's Dilemma," *New Sci.* **162**, no. 2180, 29 May, pp. 40–43.
[26] Kovacs, G.T.A. (1998) *Micromachined Transducers Sourcebook*, McGraw-Hill, New York.
[27] Lemay, S.G., Janssen, J.W., van den Hout, M., Mooij, M., Bronikowski, M.J., Willis, P.A., Smalley, R.E., Kouwenhoven, L.P., and Dekker, C. (2001) "Two-Dimensional Imaging of Electronic Wavefunctions in Carbon Nanotubes," *Nature* **412**, 9 August, pp. 617–620.
[28] Lipkin, R. (1993) "Micro Steam Engine Makes Forceful Debut," *Sci. News* **144**, September, p. 197.
[29] Madou, M. (2002) *Fundamentals of Microfabrication*, second edition, CRC Press, Boca Raton, Florida.
[30] Nguyen, N.-T., and Wereley, S.T. (2002) *Fundamentals and Applications of Microfluidics*, Artech House, Norwood, Massachusetts.
[31] O'Connor, L. (1992) "MEMS: Micromechanical Systems," *Mech. Eng.* **114**, February, pp. 40–47.
[32] O'Connor, L., and Hutchinson, H. (2000) "Skyscrapers in a Microworld," *Mech. Eng.* **122**, March, pp. 64–67.
[33] Ouellette, J. (1996) "MEMS: Mega Promise for Micro Devices," *Mech. Eng.* **118**, October, pp. 64–68.
[34] Ouellette, J. (2003) "A New Wave of Microfluidic Devices," *Ind. Phys.* **9**, no. 4, pp. 14–17.
[35] Paula, G. (1996) "MEMS Sensors Branch Out," *Aerospace Am.* **34**, September, pp. 26–32.
[36] Pekola, J., Schoelkopf, R., and Ullom, J. (2004) "Cryogenics on a Chip," *Phys. Today* 57, May, pp. 41–47.
[37] Robinson, E.Y., Helvajian, H., and Jansen, S.W. (1996a) "Small and Smaller: The World of MNT," *Aerospace Am.* **34**, September, pp. 26–32.
[38] Robinson, E.Y., Helvajian, H., and Jansen, S.W. (1996b) "Big Benefits from Tiny Technologies," *Aerospace Am.* **34**, October, pp. 38–43.
[39] Roco, M.C. (2001) "A Frontier for Engineering," *Mech. Eng.* **123**, January, pp. 52–55.
[40] Sharke, P. (2004) "Water, Paper, Glass," *Mech. Eng.* **126**, May, pp. 30–32.
[41] Sniegowski, J.J., and Garcia, E.J. (1996) "Surface Micromachined Gear Trains Driven by an On-Chip Electrostatic Microengine," *IEEE Electron Device Lett.* **17**, July, p. 366.

[42] Squires, T.M., and Quake, S.R. (2005) "Microfluidics: Fluid Physics at the Nanoliter Scale," *Rev. Mod. Phys.* 77, pp. 977–1026.
[43] Stone, H.A., Stroock, A.D., and Ajdari, A. (2004) "Engineering Flows in Small Devices: Microfluidics Toward a Lab-on-a-Chip," *Annu. Rev. Fluid Mech.* 36, pp. 381–411.
[44] Swift, J. (1726) *Gulliver's Travels*, 1840 reprinting of *Lemuel Gulliver's Travels into Several Remote Nations of the World*, Hayward & Moore, London, Great Britain.
[45] Tang, W.C., and Lee, A.P. (2001) "Military Applications of Microsystems," *Ind. Phys.* 7, February, pp. 26–29.
[46] Tien, N.C. (1997) "Silicon Micromachined Thermal Sensors and Actuators," *Microscale Thermophys. Eng.* 1, pp. 275–292.

第 2 章　MEMS 中的材料

Christian A. Zorman
Mehran Mehregany
Case Western Reserve University

2.1　简介

毋庸置疑，微机电系统（MEMS）领域是 20 世纪 90 年代发展最迅猛的技术领域之一。使用微机械工艺加工出来的机械和电学结构协同对环境进行感知和控制，这就是 MEMS。当然在 20 世纪 90 年代，MEMS 的迅速发展绝非偶然，因为它在工艺、设备和材料等诸多方面，都继承了 20 世纪 60 年代到 80 年代集成电路技术革命的成果。器件中每个材料的特性都影响着器件的性能，如果想要对 MEMS 有全面的了解，就必须对构成器件的材料进行深入的学习和掌握。通常，加工一个 MEMS 器件需要经过在衬底上生长结构层、牺牲层、掩膜层等多步工序，因此，与加工工序相关的刻蚀选择比、材料粘附性、微结构性质等就成为了设计过程必须考虑的因素。讨论 MEMS 中的材料实际上就是讨论 MEMS 中的材料系统，因为 MEMS 器件通常都由多种材料构成，而且每种材料都在其中发挥着不可替代的作用。本章不可能系统地介绍 MEMS 中使用到的所有材料，而是有重点地分类介绍 MEMS 中的主要材料，从而说明材料系统在 MEMS 中的重要性。

2.2　单晶硅

硅（Si）最早被用作微传感器可追溯到 1954 年，Smith 等人第一次在论文中描述了锗（Ge）和硅的压阻现象［Smith，1954］。实验表明，用这类材料做成的应变片，其应变范围比传统的金属应变片大 10 ~ 20 倍，这使得硅应变片在 20 世纪 50 年代后期得到了广泛的商业应用。从 20 世纪 60 年代到 20 世纪 70 年代初，硅衬底上的机械和化学微加工技术不断向微尺度发展，可以加工出任意结构的应变片，到了 20 世纪 70 年代中期，硅基压力传感器已经得到了大规模的商业化应用。然而，MEMS 的发展并不如集成电路（IC）技术那样为人所熟知，直至 20 世纪 80 年代，MEMS 和 IC 工艺的结合才真正意味着 MEMS 时代的来临，当然硅材料也成为 MEMS 的首选材料。

众所周知，硅是地球上含量最丰富的元素之一，也是目前使用最广泛的半导体材料，可以通过成熟工艺从砂石中提取出来，并加工成电子级纯度的单晶硅材料。目前常用的硅片面积已经很大（直径大于 8in），表面的缺陷密度也很低。

单晶硅的晶格为金刚石结构，它的电子禁带宽度为 1.1eV，同其他半导体材料一样，可以通过掺杂来改变其电导率。磷（P）是常用的 n 型杂质，而硼（B）为常用的 p 型杂质。

硅的表面覆盖着一层固态二氧化硅（SiO_2），在大多数条件下SiO_2的化学特性非常稳定。单晶硅是一种很脆的材料，其弹性模量（杨氏模量）约为190GPa（钢的弹性模量大约为210GPa）。

在MEMS应用中，单晶硅起到了几个最关键的作用。单晶硅是最通用的体加工材料，因为它有良好的各向异性腐蚀特性以及与掩膜材料的兼容性。在表面微机械加工中，不管器件结构本身是不是硅材料，单晶硅衬底都是最理想的MEMS结构平台。而在硅基集成MEMS器件中，单晶硅又是IC器件中的首要载体材料。

体硅加工技术，是指使用干法刻蚀和湿法腐蚀工艺，结合刻蚀掩膜和材料的自停止腐蚀特性在硅衬底上"雕刻"出微结构。从材料特性的角度来看，两个主要的材料特性造就了体硅加工技术的多样化：①选用各向异性腐蚀剂，比如EDP和KOH，它们主要腐蚀单晶硅材料特定的晶面；②选择不同的掩膜材料和自停止腐蚀材料并结合腐蚀剂，就可以在衬底的特定区域形成保护，不被腐蚀。

刻蚀工艺的一个最重要的参数就是刻蚀的方向性（即侧壁形貌）。如果刻蚀在任意方向的刻蚀速率都是相同的，就称为各向同性刻蚀；相反，各向异性刻蚀通常指垂直方向的刻蚀速率要远大于水平方向的。值得注意的是，在硅衬底上通过各向异性刻蚀形成的侧壁形貌，同样可以通过反应离子深刻蚀、离子束轰击、激光钻孔等方法实现。

各向同性湿法腐蚀的主要作用是去除表面缺陷、形成单晶结构、转移单晶或多晶薄膜图形。常见的硅各向同性腐蚀液有：氢氟酸（HF）、硝酸（HNO_3）和水或醋酸（CH_3COOH）的混合物，通常称硅各向同性腐蚀为HNA方法。

硅的各向异性腐蚀液对（100）面和（110）面的刻蚀速率要远大于（111）面。例如典型的KOH腐蚀（100）和（111）面的刻蚀速率比大约是400：1。SiO_2、Si_3N_4和其他金属[如铬（Cr）、铜（Cu）等]都是硅各向异性腐蚀的良好掩膜。Si_3N_4因为具有良好的化学稳定性，而常被用作长时间KOH腐蚀时的掩膜。

在自停止腐蚀技术中，重掺杂硼元素（大于$7\times10^{19}/cm^3$）的硅材料对某些腐蚀剂可以形成有效阻挡，被称为p^+掺杂自停止技术。实质上，腐蚀是电荷转移的过程，腐蚀速率依赖于掺杂类型和浓度。由此推断，重掺杂的材料可能会有更高的刻蚀速率，因为它拥有更多的可动载流子。这在各向同性刻蚀剂（如HNA）中是正确的，如在p型或n型掺杂浓度大于$10^{18}/cm^3$时的速率为$1\sim3\mu m/min$㊀，而在掺杂浓度小于$10^{17}/cm^3$时的速率几乎为零。但是，在各向异性腐蚀（如EDP和KOH）中，结果大不相同。重掺杂硼（大于$7\times10^{19}/cm^3$）的硅在KOH中的腐蚀速率比未掺杂的硅慢大概5~100倍，在EDP中甚至达到250倍。通过p^+自停止技术形成的自停止层深度一般都小于10μm，因为硼掺杂是通过扩散实现的。通过高温（1175℃）和长时间（15~20h）扩散，自停止层深度可达到20μm。在硅表面进行离子注入同样可以形成自停止层，但是注入深度可能只有几微米，且需要高能量和大电流粒子加速。虽然通过在自停止层上再外延生长掺硼的硅可以增加厚度，但是外延的成本很高，因此这种方法通常很少使用。

由于高密度的硼掺杂，使得p^+硅的缺陷密度很大，这些缺陷主要是由单晶硅晶格内部的应力造成的，硼原子比硅原子小，所以会产生残余应力。研究表明，掺杂层的应力可以是张应力[Ding，1990]或压应力[Maseeh和Senturia，1990]，这可能是由于前面经过的工

㊀ 原著中mm/min有误，应改为μm/min。——译者注。

艺不同而造成的。例如，热氧化层非常容易影响 p^+ 硅膜表面附近的应力分布，从而改变膜的应力。还要说明一点，由于存在很多缺陷，高浓度扩散的 p^+ 硅材料并不适合做电子器件。尽管存在一些缺点，但是 p^+ 自停止技术由于其简单有效，还是被广泛地应用在体硅加工中。

还有很多干法刻蚀工艺也可以在单晶硅上形成图形，从溅射后的物理刻蚀到等离子化学刻蚀。其中，反应离子刻蚀（RIE）和反应离子束刻蚀（RIBE）结合了物理和化学两种刻蚀机制。干法刻蚀通常使用包含离子和中性粒子的等离子气体来去除刻蚀表面的材料，其具体的物理过程见文献［Wolfe 和 Tauber，1999］。

反应离子刻蚀（RIE）是最常用的硅干法刻蚀工艺。通常选用的刻蚀气体是氟基气体（如 CF_4、SF_6和 NF_3）或者氯基气体（如 CCl_4和 Cl_2），有时也掺一些 He、O_2或 H_2。RIE 工艺具有高度的方向性，可以直接将掩膜上的图形转移到刻蚀的硅表面。掩膜材料的选择根据刻蚀气体和刻蚀深度来确定。在 MEMS 中，光刻胶和 SiO_2薄膜是最常用的 RIE 刻蚀掩膜。典型的硅 RIE 工艺的刻蚀速率均小于 1μm/min⊖，所以，干法刻蚀适用于需要刻蚀数微米深度的结构。刻蚀使用的等离子体对 Si_3N_4和 SiO_2都有良好的选择性，可以用这些材料来做掩膜和停止层材料。随着深反应离子刻蚀技术（DRIE）的发展，目前刻蚀深度已经可以达到几百微米，这就为大深宽比结构设计提供了实现方法。

2.3 多晶硅

MEMS 器件表面微机械加工材料已形成体系，其中多晶硅无疑是主要的结构材料，SiO_2主要作为牺牲层材料，而 Si_3N_4主要用作器件结构的电学隔离。这一材料体系成为表面加工技术的主流，最重要的原因是这三种材料在 IC 工艺中已得到了广泛应用，相关的薄膜淀积和刻蚀技术已经非常成熟。与单晶硅相同，采用标准 IC 工艺，多晶硅可以在薄膜淀积的同时或之后进行掺杂。SiO_2可以在较大的温度范围内生长或淀积，以满足不同的工艺和材料需求。SiO_2易溶于 HF 这种 IC 兼容的化学试剂，而多晶硅结构不被 HF 刻蚀［Adams，1988］，同样 HF 与硅材料不发生反应，因此当 SiO_2牺牲层被完全腐蚀后，多晶硅层之间会自动形成微腔。

多晶硅具备比单晶硅更优越的力学性能，多晶硅与 SiO_2之间具有较高的刻蚀选择比。多晶硅的相关工艺技术，如薄膜淀积、光刻和材料特性等在 IC 中已经研究得非常透彻，因此多晶硅表面加工工艺得以迅速兴起，在表面微加工中占据了主导地位。

在 MEMS 和 IC 应用中，多晶硅薄膜通常采用低压化学气相淀积（LPCVD）的工艺制备。这种技术于 20 世纪 70 年代首次实现商业化，随后成为微电子工业的一项标准工艺。标准的多晶硅 LPCVD 反应室是基于热壁电阻加热的水平石英管而设计的。通过电阻加热单元加热石英管，炉中圆片表面得以升温。圆片垂直、均匀地放置在反应炉的石英舟插槽中，圆片之间需要保持一定间距，满足淀积过程能以反应控制形式进行，以保证每个圆片表面薄膜的均匀生长。所谓反应控制就是淀积的速率是由衬底表面反应物反应速率决定，与之相对的扩散控制的速率则是由表面反应物输运速率决定。由于淀积速率与表面温度成指数关系，所以需要精确地控制反应室温度。反应控制淀积的保形性很好，这对多层结构的加工非常重

⊖ 原著中 mm/min 有误，应改为 μm/min。——译者注。

要。产业界所用设备可承载的圆片数高达100片。

多晶硅淀积的常用条件是温度580～650℃，压力100～400mTorr（1Torr = 133.322Pa），最常用的反应气体为硅烷（SiH_4），将其加热至反应温度，分解渗入衬底。气流率由腔体直径和其他条件决定。当反应温度为630℃时，多晶硅淀积速率为100Å/min（1Å = 10^{-10}m）。一般情况下，气体入口在反应室加载圆片的入口端，气体出口在另一端，通向真空泵。由于反应气体从入口注入，整个腔体都会消耗反应气体。因此，为了保证淀积速率的一致性，需要在腔体内形成温度梯度以弥补气体消耗造成的淀积速率差。典型的温度梯度为沿腔体从5℃到15℃。一些系统在腔体内还安排了反应气体入口，以供应更多的气源，补偿损耗效应，这样就无需附加温度梯度。这是一个非常重要的改进，因为所淀积多晶硅的微结构和物理性质与淀积温度密切相关。

多晶硅由微小的单晶颗粒（即晶粒）组成，晶粒的晶向和排列不规则。多晶硅的晶粒大多使其表面看起来粗糙不平。通过上述的方法制备的多晶硅随淀积条件的不同而具有不同的微观结构［Kamins，1998］。对典型的LPCVD工艺（比如，100% SiH_4气体源，200mTorr气压），多晶硅的非晶化临界温度为570℃，低于此温度时淀积形成非晶薄膜（图2-1），而高于此温度时形成多晶薄膜（图2-2）。随着淀积温度迅速增加，高于570℃时，淀积多晶薄膜的形态将急剧变化。比如，600℃时晶粒小且均匀，而在625℃时，晶粒增大，且呈现与衬底平面垂直的柱状结构［Kamins，1998］。在整个淀积温度跨度下，晶粒尺寸一般随薄膜厚度的增加而增大。和晶粒尺寸一样，多晶硅晶粒的晶向也取决于淀积温度。比如，标准LPCVD条件下（100% SiH_4，200mTorr），衬底温度600～650℃，多晶硅晶向以（110）为主，而650～700℃时主要是（100）。

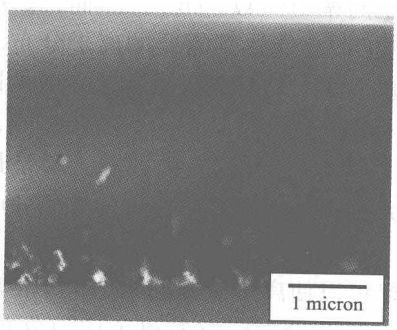


图2-1 淀积温度570℃下非晶硅薄膜电镜图（1micron = 1μm）

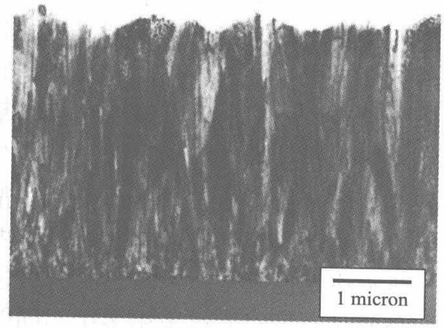


图2-2 淀积温度620℃下多晶硅薄膜电镜图

在微机械器件制作过程中，一般多晶硅薄膜在淀积之后要进行一次或多次高温工艺处理（如注入、热氧、退火等）。这些高温工艺会导致多晶硅晶粒再晶化，使薄膜的晶向改变，平均晶粒尺寸也会显著增加，同时多晶硅薄膜的表面粗糙度也随之增加，当然这是不希望出现的，光滑的表面对于许多微结构是至关重要的，因为表面粗糙会限制图形分辨率，且粗糙表面伴随的缺陷可能导致后期器件的失效。为解决此问题，一般采用化学机械抛光（chemical-mechanical polishing，CMP）来降低表面粗糙度。

有三种效应影响着多晶硅晶粒的生长，分别是应变诱因生长、晶界生长和杂质诱导［Kamins，1998］。如果晶粒生长的主要诱因是注入或机械变形（圆片翘曲）引起的应力释

放，那么晶粒生长将随退火时间的增长而线性增加。晶粒趋向以最小化晶界面积的方式生长，以使晶界能量最小化。这种驱动力与晶界曲率成反比，生长率与退火时间平方根成正比。磷能增加晶界活性，所以重磷掺杂使晶粒生长在温度低至900℃时也急剧增加。如果其他杂质进入晶界，则可能延缓晶粒生长，从而使速率与退火时间的立方根成正比。

多晶硅的热氧化方式与单晶硅基本相似。未掺杂多晶硅的氧化速率一般居于（100）和（111）单晶硅之间，而有重磷掺杂的多晶硅氧化速率比未掺杂的显著提高。然而，这种杂质增强氧化效应对于多晶硅来说要弱于单晶硅，在低温氧化（ <1000℃）时，这种效应更明显。与单晶硅一样，多晶硅的氧化也可以通过工艺软件来模拟，在一级近似下，可以使用（100）单晶硅的氧化速率来估计多晶硅的氧化速率。

多晶硅的电阻率可以通过与单晶硅类似的掺杂工艺来改变。一种情况是通过扩散或者离子注入来实现，即在薄膜淀积的同时（称为原位掺杂）或之后进行。原位掺杂可通过将反应气体，如硼烷（B_2H_6）和磷化氢（PH_3），加入到含硅原子的气体源得到，掺杂物的加入在影响了薄膜的电导率的同时，也影响了其淀积速率。与未掺杂多晶硅的淀积相比，加入磷会降低淀积速率，而加入硼会加快淀积速率。通过原位掺杂可以制备注入离子随厚度均匀分布的薄膜，而无需后续的高温处理。注入离子随薄膜厚度不均匀分布会导致在厚度方向上材料结构参数不一致，从而产生应力梯度，如果后续工艺中需要释放结构，则容易发生结构弯曲。此外，对含有温度敏感材料的微结构，需要尽量降低后续工艺的温度和热处理时间。

原位掺杂的不足在于其工艺复杂，其薄膜厚度、淀积速率和淀积均匀性，相比于非掺杂多晶硅的工艺更复杂，因为工艺中包含了另一套具有不同温度和气压等反应参数的气体，且对原位掺杂炉的腔体清洗标准要求更高。因此，许多 MEMS 工艺线都采用扩散式注入工艺，尤其是对厚膜（ >2μm）重掺杂离子注入（比如，电阻率 $10^{-4}\Omega\cdot cm$）。然而，扩散是高温工艺，一般温度为900～1000℃。有时需要长时间的扩散才能达到需要的离子分布，此时很难与 CMOS 工艺兼容。与原位掺杂类似，为了尽量减小注入对材料机械特性参数的影响，需要合理调整扩散工艺，以保证在薄膜厚度方向上注入离子呈均匀分布。下面会提到，作为牺牲层的氧化层也可以通过扩散进行均匀注入，注入后的 SiO_2 可作为扩散源。磷是最常用的多晶硅的掺杂物，在多晶硅薄膜中扩散速率约为 $10^{12}cm^2/s$，明显高于其在单晶硅中的扩散速率，主要原因是其扩散速率会沿晶界增强。

离子注入也是常用手段之一，通过调整注入能量可以使离子分布的峰值位于薄膜中点附近。必要时，可以通过采用多次不同能量的注入，以达到沿深度方向离子均匀分布的效果。注入后经常需要高温退火来激活注入离子，并修复多晶硅薄膜的注入损伤。经离子注入的多晶硅薄膜的电阻率一般比扩散后的低，而且离子注入需要专门的设备，这些都限制了离子注入在多晶硅 MEMS 中的应用。

多晶硅的电学特性很大程度上取决于薄膜的晶粒结构。晶界对自由载流子形成电势，将影响薄膜的电导率。对于掺磷多晶硅，当其掺杂浓度达到 $10^{21}/cm^3$，电阻率随掺磷量的增加而降低。高于 $10^{21}/cm^3$后，经1000℃退火，电阻率可达到约 $4\times10^4\Omega\cdot cm$，这样的重磷掺杂多晶硅，其最高迁移率约为 $30cm^2/(V\cdot s)$。晶界和离子化杂质散射效应是对迁移率起限制作用的两大重要因素［Kamins，1988］。

多晶硅的热导率由薄膜晶粒结构决定［Kamins，1998］。对于细晶粒薄膜，热导率约为0.30～0.35W/（cm·K），仅为单晶硅热导率的20～25%；对于大晶粒厚膜，热导率为单晶

硅的50% ~85%。

薄膜一般不可避免地存在残余应力，多晶硅也不例外。在多晶硅微结构中，薄膜的残余应力很可能影响器件的性能。与其电学和热学特性类似，所淀积薄膜的残余应力也决定于微结构。多晶硅薄膜在淀积后的残余应力通常表现为压应力，也有文献报道过呈现张应力的多晶硅薄膜［Kim等人，1998］。其中非晶硅膜和在（110）方向柱状排列的多晶硅薄膜压应力最大。细晶粒薄膜一般具有张应力。相比于相同淀积条件下的多晶硅薄膜，厚膜的应力值更低，特别是柱状微结构薄膜。可以通过退火来降低多晶硅薄膜中的压应力。对于扩散磷的多晶硅膜，可以控制晶粒生长以减小其压应力［Kamins，1998］。650℃淀积的多晶硅薄膜，压应力一般在 $5\times10^9\sim10\times10^9$ dyn/cm² （1dyn/cm² =0.1Pa）的量级，在1000℃氮气环境下退火，可降至低于 10^8 dyn/cm² ［Guckel等人，1985；Howe和Muller，1983］。580℃下淀积的细晶粒多晶硅膜，经1000℃退火可将压应力由 1.5×10^{10} dyn/cm²降至低于 10^8 dyn/cm²，甚至在650~850℃下退火可以将压应力转化为张应力（5×10^9 dyn/cm²）［Guckel等人，1988］。快速热退火（RTA）是一种快速有效释放多晶硅薄膜应力的方法。620℃下淀积的多晶硅膜，压应力约为340MPa，在1100℃下经过10s的RTA，即可将其应力完全释放［Zhang等人，1998］。

多层多晶硅工艺在控制多晶硅薄膜的残余应力的研究中逐渐发展起来了［Yang等人，2000］。顾名思义，多层多晶硅工艺是一种淀积方法，可以制备基于多晶硅的多层结构，其复合物的应力是可预期的。这种多层结构是由张应力和压应力的多晶硅材料交替组合而成，最终应力为各层应力的简单叠加。具有张应力的结构层由570℃下生长的细晶粒多晶硅构成，而压应力层是由615℃淀积的多晶硅构成，具有柱状微结构。总应力取决于交替层的数量和各层厚度。经合理搭配，复合多晶硅可达到零应力状态。而且，尽管各层结构明显不同，复合结构的应力梯度却几乎为零。多层多晶硅工艺的明显优势在于它可以大大降低应力，且无需高温退火工艺，这对多晶硅MEMS工艺与CMOS工艺实现芯片级集成无疑起着重要的作用。图2-3是多层多晶结构的电镜图。

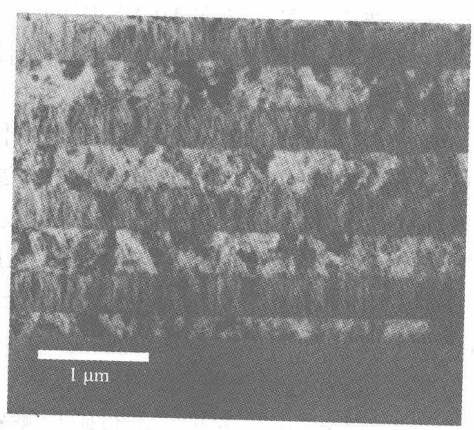


图2-3 采用多层多晶工艺制备的多晶硅复合膜电镜图

MEMS中常用的多晶硅淀积技术是LPCVD，由于淀积速率的限制，这种方法得到的最大膜厚仅为5μm，然而，许多MEMS器件需要较厚的膜，针对这种情况，一般通过键合和回刻技术在牺牲层衬底上制备较厚的单晶硅膜（>10μm）。还有一种淀积技术可以在牺牲层衬底上制备多晶硅厚膜，即外延。LPCVD的制备速率仅为100Å/min，而外延能达到1μm/min［Gennissen等人，1997］，外延的高速率是因为采用了更高的衬底温度（>1000℃）和气压（>50Torr）。采用外延淀积多晶硅薄膜，常用来加工测试结构［Lange等人，1996；Gennissen等人，1997；Greek等人，1999］、热传感器［Gennissen等人，1997］、静电驱动加速度计［Gennissen等人，1997］和陀螺［Funk等人，1999］。外延前，需要LPCVD淀积一层多晶硅种子层，以控制成核、晶粒尺寸和表面粗糙度。一般来说，外延膜的微观结构和

残余应力与淀积条件有关，压应力膜的晶粒为（110）和（311）的混合［Lange 等人，1996；Greek 等人，1999］、张应力膜的晶粒为（110）、（100）、（111）和（311）的随机组合［Lange 等人，1996］。测试结构测得的外延多晶硅的弹性模量与 LPCVD 淀积的多晶硅相当［Greek 等人，1999］。

多孔硅是另一种类型的硅，可通过室温下 HF 电化学反应制备。通常情况下，硅不能被 HF 腐蚀，因此 HF 作为氧化硅的腐蚀剂在多晶硅表面加工技术中得到了广泛应用。不过在 HF 溶液中一旦形成电化学通路，硅表面带正电的空穴将加快与氟原子的交换，而氢原子则终结表面的 Si-Si 键，这种交换一直持续到内部，从而去除被氟化的硅，而形成孔洞。电化学反应时的电流密度决定了表面形成孔洞的密度，进而决定了刻蚀表面的质量。高电流密度下，孔洞密度很高，刻蚀表面很平滑。相反，低电流密度下，孔洞密度较低，成簇状，在表面形成缺陷。表面缺陷随着刻蚀的进行而增大，导致“孔”的产生。孔的尺寸和密度与硅的类型和电化学的原电池条件有关。单晶硅和多晶硅都可以转化为多孔硅，孔隙率可以高达 80%。

高面积-体积比使多孔硅在 MEMS 应用中极具潜力，已经在气体、流体方面得到应用，如用于化学和质量传感的过滤膜吸收层［Anderson 等人，1994］。高面积-体积比还使多孔硅可以作为形成厚热氧层的初始材料，因为合适的孔径可以满足热氧时的体积膨胀。当采用单晶硅制备多孔硅膜时，未被腐蚀的单晶硅还可作为外延生长的基材。已有实验证明，CVD 薄膜不会进入到多孔区内，而是覆盖在硅片表面孔上［Lang 等人，1995］。同样，将电化学腐蚀、外延、干法刻蚀（产生通道）和热氧等工艺合理结合，利用多孔硅可以在绝缘层上形成局部硅结构。多孔硅在 MEMS 中的一个重要应用是做牺牲层，硅结构层的电气隔离可以通过选择注入形成 pn 结实现，或者采用绝缘薄膜［Lang，1995］。虽然弱的硅腐蚀剂会强烈腐蚀多孔区，但由于孔只会在施加了电压的表面产生，所以对硅结构层的影响很小。因此，多孔硅特别适合那些在 HF 酸中稳定并耐高温的微加工工艺。

除多孔硅外，其他多晶硅制备工艺的温度均超过 570℃，要么发生在薄膜淀积时，要么在后续的应力释放退火阶段。这种高温工艺限制了许多非硅类材料的应用，比如用于合金化的铝、用作牺牲层的聚合物，它们都可直接淀积并光刻，但是不能承受高温工艺。可见，开展多晶硅低温淀积的研究对于表面加工技术具有重要意义。开始，研究者［Abe 和 Reed，1996］主要关注如何以合适的速率（191Å/min）淀积低残余应力的光滑薄膜（平均表面粗糙度 25Å），目前已经聚焦到溅射技术上［Abe 和 Reed，1996；Honer 和 Kovacs，2000］，以氩气为溅射气体，以硅为靶，进行磁控溅射，空腔气压为 5mTorr，功率为 100W，衬底是经热氧后的硅片，研究发现，淀积后，在氮气环境下 700℃ 退火 2h，能使薄膜晶化并降低应力。另一个工作组［Honer 和 Kovacs，2000］研究一种与聚合物兼容的硅表面微加工工艺，首先将硅膜淀积在聚合物牺牲层上，其中为改善硅结构的电导率，将溅射的硅膜夹在两层 TiW 薄膜中，最后通过氧气等离子刻蚀聚酰亚胺以释放结构，此工艺中的最高温度是对聚合物的处理，即 350℃ 1h。为验证此工艺的鲁棒性，该小组将硅溅射在带有 CMOS 器件的衬底上，研究发现其性能没有发生退化。

2.4 二氧化硅

SiO_2 可以热生长在硅衬底上，也可以通过工艺手段淀积在硅衬底上。在多晶硅表面微

加工技术中，SiO_2常作为牺牲层材料。此外，SiO_2也被用作干法刻蚀多晶硅膜的刻蚀掩膜，这是因为SiO_2与多晶硅的干法刻蚀剂不发生化学反应。

常用的SiO_2生长和淀积工艺是热氧化和LPCVD。硅的热氧化是在高温（例如900～1000℃）下、氧气或者水蒸气的气氛中完成的，它是一个自限制过程（即氧化物的生长速率随着膜厚的增加而减慢），实际上得到的最大膜厚大约为2μm，能够满足大多数应用。

SiO_2膜也可以通过LPCVD工艺淀积得到，也称为低温氧化硅工艺（LTO）。LTO膜不仅淀积温度比热氧化低，而且在HF中的刻蚀速率比热氧化的快，这样结构的释放速度也快。LPCVD工艺的另一个优势在于气体源可以包含掺杂气体，可用于SiO_2膜的原位掺杂，如，掺磷以形成磷硅玻璃（PSG），工艺与LTO相同，即添加PH_3掺杂到玻璃中，其中w（P）为2%～8%。PSG在HF中的刻蚀速率比LTO的更高，器件的释放更加容易。在高温（例如1000～1100℃）下，PSG呈流体，可以利用这一特性作表面的平坦化。另外，中间夹一层多晶硅膜的PSG三明治结构可以用来做磷掺杂源，以改善扩散掺杂的均匀性。

PSG和LTO膜在低压热壁式石英反应器中淀积，淀积方式与多晶硅的淀积系统类似，典型的淀积速率约为100Å/min。预置气体包括SiH_4作为硅源，氧气作为氧源，在PSG的情况下，PH_3作为磷源。由于SiH_4非常容易与氧气发生燃烧反应，且如果反应气采用气门注入式，将导致在400～500℃的淀积温度下大量的气体损耗和沿管道的不均匀淀积，因此，反应气体通过在炉管上均匀分布的气体注入口注入反应炉。为了保证气体均匀输运到圆片，所有圆片均匀垂直放置在石英舟上，在石英舟中，两个圆片背对背放置在同一石英槽内，这样可以减少圆片背面淀积的SiO_2。一个典型LTO系统一次可以处理超过100片的圆片。

LTO和PSG膜一般在425～450℃和200～400mTorr压力下淀积。低的淀积温度导致LTO和PSG膜的密度略低于热氧化硅，因为膜中含一定的氢，这也是它们在HF中腐蚀速率较快的原因之一。不过，LTO膜可以通过高温（1000℃）退火得到致密。LTO和PSG淀积工艺对于非平整表面的保形性不佳，因为低的衬底温度导致反应物在表面移动缓慢，不过，其台阶覆盖能够满足大多数MEMS结构的需求。另外由于淀积膜有在深槽底面变薄的趋势，所以对于不同的应用应进行仔细的标定。

腐蚀SiO_2牺牲层从而释放结构是表面微加工技术中的关键步骤。在释放工艺中一般使用49%（质量分数）的HF溶液。氧化硅的湿法刻蚀剂通常使用缓冲HF（28mL49% HF、170mLH_2O、113gNH_4F，也被称作缓冲氧化硅刻蚀剂），这种方法适用于特征尺寸较大的结构。另外一种湿法刻蚀剂，被称为P-刻蚀剂，传统上被用于选择性的去除未掺杂氧化硅上的PSG（比如从扩散炉取出的圆片的表面）。

热氧化SiO_2、LTO和PSG在MEMS中也常被用作绝缘体。热氧化LTO的相对介电常数分别是3.9和4.3。热氧化SiO_2的绝缘强度是1.1×10^6V/cm，LTO的绝缘强度大概是热氧化SiO_2的80%［Ghandhi，1983］。热氧化SiO_2呈现压应力，应力大约为3×10^9dyn/cm^2［Ghandhi，1983］。但是，对于LTO，未经处理的残余应力是张应力，数量级大约为$(1\sim4)\times10^9$dyn/cm^2［Ghandhi，1983］。向LTO掺磷（即PSG）降低了残余的张应力，磷的质量分数为8%时，张应力大约为10^8dyn/cm^2［Pilskin，1977］。以上是典型条件下在硅衬底直接淀积氧化硅膜的特性，不过，氧化硅膜中的最终应力值与工艺参数的后处理密切相关，不可照搬。

适用于MEMS的另一种低压淀积工艺是等离子体增强化学气相淀积（PECVD）。一个比

较典型的应用是淀积低应力、非常厚（10～20μm）的 SiO_2膜用作微机械涡轮发动机的绝缘层［Zhang 等人，2000］。选择 PECVD 的主要原因是它能在适当的速率下淀积较厚的 SiO_2膜。此工艺使用常规的平行板反应器，使用正硅酸乙酯（TEOS）作为气体源。研究发现，经 PECVD 的 SiO_2膜的应力与溶解于膜中的气体浓度有关，且退火后的膜易开裂。通过交替淀积薄 Si_3N_4与厚 SiO_2，可以制备出低应力、无针孔的 SiO_2厚膜。

SiO_2家族中两种其他材料正在受到来自 MEMS 制造者越来越多的关注。第一种是石英晶体，石英的化学成分是 SiO_2，是光学透明的，而且与非晶体类似，它是电绝缘的，但是，石英的晶状本质赋予它压电特性。与单晶硅一样，石英衬底可以提供面积大、质量高的圆片，虽然刻蚀石英的结构形状与刻蚀硅的形状不同，但它也可以用热 HF 和氟化铵等各向异性刻蚀剂进行加工。关于石英刻蚀及其在微机械加速度传感器中的应用可以参考 Danel 等人的综述文章（1990）。

另一种与 SiO_2相关的材料是旋涂式玻璃（SOG），它通常作为 IC 工艺中平坦化的电介质薄膜材料。顾名思义，SOG 是通过旋转涂覆至衬底的，是一种聚合物，具有与旋涂相适应的粘性，在室温下一次性涂布到旋转的衬底上，在升温后硬化形成固态薄膜。SOG 被开发成厚膜模具牺牲材料［Yasseen 等人，1999］，用于定义多晶硅图形，研究者使用化学－机械抛光（CMP）和刻蚀技术制成 20μm 厚的 SOG 膜，在覆盖了 10μm 厚的 LPCVD 多晶硅膜的模具中形成图形，通过选择性的 CMP 进行平坦化，然后溶解在 HCl：HF：H_2O 湿法刻蚀剂中，腐蚀出多晶硅结构。其中，热处理后的 SOG 膜与多晶硅淀积工艺完全兼容，这意味着 SOG 可以被用来制备在结构层之间具有极大间隙的 MEMS 器件。另外的研究者［Liu 等人，1999］，从 SOG 中制作出高深宽比的沟槽——平面微结构。此工艺需要使用镍（Ni）作为模具来制造结构。首先，使用传统的光刻/电铸/模铸（LIGA）工艺制备镍沟槽平面模具，然后在模具填充 SOG，最后采用反向电镀工艺去除模具，从而得到微结构，其中，制备的 SOG 结构高度超过 100μm。

2.5 氮化硅

Si_3N_4是 MEMS 中应用十分广泛的绝缘、表面钝化、刻蚀掩膜和机械结构材料。通常用两种方法淀积 Si_3N_4薄膜：LPCVD 和 PECVD。PECVD 的 Si_3N_4一般为非化学计量配比而且可能含有较大浓度的氢。由于膜的多孔性，PECVD 的 Si_3N_4在 HF 中的腐蚀速率很快（通常高于热氧化 SiO_2），这限制了它在微加工中的应用。但是，PECVD 提供了淀积零应力 Si_3N_4膜的可能，这是很多 MEMS 应用梦寐以求的，尤其在密封和封装领域。与 PECVD 不同，LPCVD 的 Si_3N_4对于化学腐蚀非常有抵抗力，因而使得它成为很多 MEMS 加工的首选材料。LPCVD 的 Si_3N_4的电阻率为 $10^{16}\Omega \cdot cm$，场击穿极限为 $10^7 V/cm$，是理想的绝缘材料，因此常被用作绝缘层，将器件结构与衬底和其他器件结构进行隔离。

类似于淀积多晶硅的系统，LPCVD Si_3N_4膜是水平反应炉中淀积，典型的淀积温度是 700～900℃，压力 200～500mTorr，典型的淀积速率大约为 30Å/min。标准的气体源是二氯硅烷（SiH_2Cl_2）和氨（NH_3）。SiH_2Cl_2用来代替 SiH_4，因为它在特定的温度下淀积的薄膜厚度均匀性更好，而且它允许圆片紧密放置在一起，这样就增加了每个炉子装载的圆片数量。为了制作具有化学计量配比的 Si_3N_4，NH_3与 SiH_2Cl_2的比例一般是 10：1。标准炉子的配置

使用气体源的门注入，沿管道轴向有温度梯度来补偿气体损耗效应。在700～900℃下淀积的LPCVD Si_3N_4膜呈无定形态，因此，尽管存在温度梯度，材料属性沿管道方向不会有显著的变化。与多晶硅淀积类似，一个典型的炉子可以装载超过100个圆片。因为Si_3N_4在反应限制模式下淀积，淀积在每个圆片两面的膜有相同的厚度。

按化学计量配比制备的Si_3N_4被用作压阻式压力传感器的机械支撑结构和电绝缘层［Folkmer等人，1995］，但是其残余张应力很大，约为10^{10}dyn/cm^{2}数量级，如此大的残余应力限制了淀积Si_3N_4膜的厚度，最多只能几千埃，更厚的膜就会裂开。为了减小残余应力，增加Si_3N_4膜的厚度，可以通过LPCVD淀积非化学计量配比的氮化硅（Si_xN_y），这种膜耐用且化学性质不活泼，通常被称作富硅或低应力氮化硅，其淀积方法是通过减小反应炉中NH_3与SiH_2Cl_2的比例，使得淀积发生在存在过量硅的情况下，当NH_3与SiH_2Cl_2的比例为1∶6，淀积温度为850℃，压力为500mTorr时，得到的淀积膜几乎无应力［Sekimoto等人，1982］。膜中硅含量的增加，使得减少残余应力的同时，也降低了膜在HF中的刻蚀速率，因此，低应力氮化硅膜在MEMS中得到了广泛应用，甚至开发出了超出Si_3N_4材料本身的工艺。例如，低应力氮化硅可以在多晶硅作牺牲层材料的表面微加工工艺中作为结构材料［Monk等人，1993］，研究中采用硅的各向异性刻蚀剂，如KOH和EDP，来刻蚀多晶硅牺牲层。另一个低应力氮化硅表面微加工工艺使用PSG作为牺牲层，牺牲层用基于HF的溶液去除［French等人，1997］。当然，Si_3N_4作为MEMS材料还是受到其绝缘性的限制，但是它具有与硅（约为190GPa）相当的弹性模量146GPa，是作为微结构机械材料的备选材料之一。

衬底、电绝缘层、牺牲层和结构层之间基本的相互作用，可以通过多层表面微加工工艺中的关键工艺流程进行阐述。图2-4给出了快速成型工艺的硅微电动机的工艺流程，利

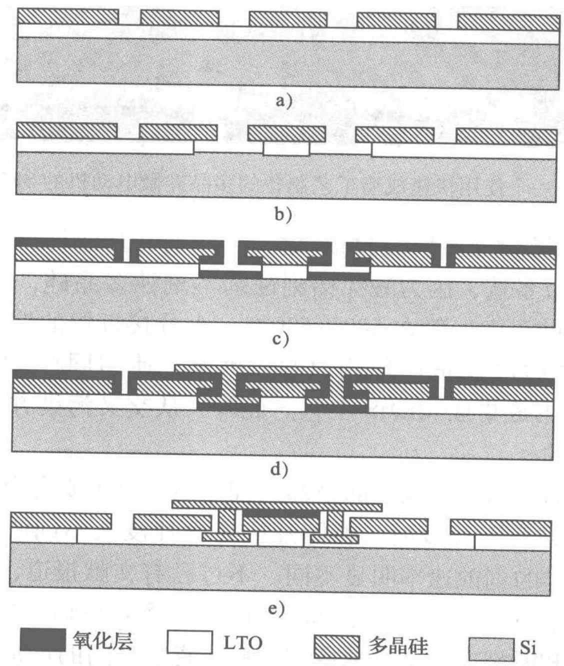


图2-4 利用表面微加工制作多晶硅微电动机的快速成型工艺的截面示意图
a）定子转子腐蚀 b）法兰模具腐蚀 c）轴承间隙氧化 d）轴承腐蚀 e）释放

用三次淀积和三次光刻，得到了法兰轴承侧面驱动的微电动机，其 SEM 照片如图 2-5 所示，其中结构材料是淀积在硅衬底上的 p 重掺杂 LPCVD 多晶硅，LTO 既作为牺牲层又作为电绝缘层。首先，将一层 2.4μm 厚的 LTO 膜淀积在硅衬底上；之后，将一层 2μm 厚的掺杂多晶硅层淀积在 LTO 膜上；然后进行光刻和 RIE 刻蚀，即定义转子、定子和转子－定子之间的间隙。用各向同性刻蚀 LTO 形成一个带有牺牲层的法兰模具，然后部分氧化多晶硅转子和定子，从而形成轴承间隙的氧化硅，同时也形成了轴承法兰模具的底部。随后淀积一层 1～2μm 厚的重掺杂多晶硅膜通过光刻和 RIE 形成轴承。此时，微马达的结构组件已完成，后续用 HF 腐蚀氧化硅牺牲层来释放转子并结合一定的烘干程序（详见本章稍后部分）。在本例中，LTO 膜起到了三个作用：自由转子的下层牺牲层、法兰模具的组件和定义定子与轴承柱的绝缘锚点，热氧化硅也作为模具组件和绝缘层。可见，LTO 和热氧化硅的材料特性使它们在快速成型工艺发挥了重要作用，并最大程度地简化了多层结构的制备工艺。

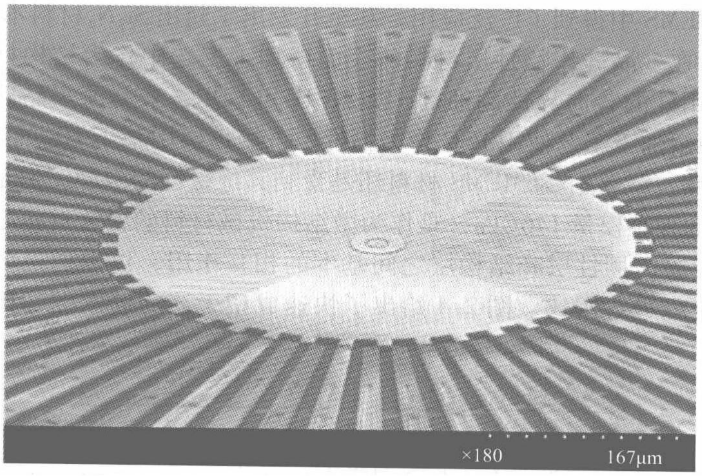


图 2-5 一个使用快速成型工艺制备的多晶硅微电动机的 SEM 照片

毋容置疑，SiO_2 是最优秀的牺牲层材料之一；然而，其他材料也可以考虑。从化学性质来考虑，铝（Al）可以备选，因为酸性铝刻蚀剂不刻蚀多晶硅，但是其热学性质却不允许，LPCVD 淀积多晶硅的温度一般在 580～630℃，十分接近铝的熔点。抛开温度兼容性不说，多晶硅在 MOS 工艺中经常被用作栅材料，因此，使用同样 LPCVD 多晶硅炉反应的 MEMS 和 IC 工艺，可能形成集成 MEMS 工艺。此外，从交叉污染方面考虑，将有铝的圆片放进多晶硅炉是不可能的。

释放工艺原理虽然简单但实际操作起来却比较复杂，由于要完全溶解结构下面的氧化牺牲层并且不刻蚀多晶硅结构。释放时，将圆片或者裸片浸入不同浓度的 HF 来完成，包括 BOE，因为 SiO_2 和多晶硅的刻蚀速率明显不同。不过已有文献报道，在 HF 释放期间，多晶硅的机械特性，包括残余应力、弹性模量和断裂应变会受到影响 [Walker 等人，1991]。总的来说，多晶硅的模量和断裂应变随着暴露在 HF 溶液中时间的增加和 HF 浓度的增加而减小，这预示着机械结构完整性的降低。为了尽量减小释放时间，待释放结构被设计成带有足够大面积的通孔或条，方便 HF 与牺牲层氧化物之间的流动输运。这样，多晶硅结构可以被

完全释放，且不会引起膜特性的退化以及由此引发的器件性能的下降。

在结构释放后，器件必须进行清洗和干燥。简单的方法是先在去离子（DI）水中清洗，然后在甲醇中清洗，接着使用 N_2 进行干燥。湿法释放工艺中最大的困难是克服由材料表面张力引起的粘连，即当器件浸入和离开溶液时，表面张力能把微机械部件拉向衬底从而引起粘附。目前，已经开发出一些可以避免表面张力问题的释放工艺，如使用冰冻的酒精，在最后清洗步骤将其升华［Guckel 等人，1990］。基于使用超临界流体的释放工艺［Mulhern 等人，1993］，比如在35℃、1100psi（1Mpa = 145psi）压强下的 CO_2，几乎可以完全消除表面张力效应，目前已在 MEMS 工艺中得到广泛应用。

2.6 锗基材料

锗（Ge）在半导体领域的发展历史可追溯到最早期的晶体管，锗在 MEMS 中具有同样悠久的历史，早期文献可追溯到锗的压阻效应［Smith，1954］，由于在锗的表面不能形成不溶于水的氧化物，这大大限制了锗基微电子器件的发展。但是近年来对锗基微器件的研究又重新兴起，尤其是在需要低温工艺的领域。

LPCVD 淀积多晶锗薄膜所需的温度比淀积多晶硅低得多，在325℃，300mTorr 的条件下就能在硅、锗或 SiGe 衬底上淀积形成［Li 等人，1999］。锗在二氧化硅衬底表面不成核，所以无法用热氧化层或 LTO 作为牺牲层，但是可以用这些薄膜做牺牲层的模具或者掩膜，在表面选择性生长锗。淀积在硅片上的多晶锗薄膜的残余应力大约是 125MPa 的压应力，但在600℃下经过 30s 的热退火后应力可以减小到接近于零。多晶锗本身不和 KOH、TMAH、BOE 反应，是理想的掩膜和自停止材料。多晶锗的力学性能与多晶硅类似，弹性模量为 132GPa，断裂强度为 1.5 ~3GPa［Franke 等人，1999］。典型的多晶锗腐蚀剂为 HNO_3，H_2O 与 HCl 的混合液和 RCA SC－1 清洗液（包含 H_2O、H_2O_2 和 HCl），它们都不腐蚀 Si、SiO_2、Si_3N_4 和 Si_xN_y，因此可以用多晶锗来做牺牲层。使用上述方法，已制作出多晶锗的热敏电阻和使用多晶锗作为牺牲层的氮化硅薄膜压力传感器［Li 等人，1999］。此外，还可以在带有 CMOS 电路的衬底上制作多晶锗微结构，比如横向谐振结构，而电路性能没有因为后续工艺而退化，这体现了其具备低温淀积和兼容湿法刻蚀的优点［Franke 等人，1999］。

在微电子上应用 SiGe 最近才受到人们的关注，由于它是硅和锗的化合物，因此淀积相对容易一些。用于电路的 SiGe 材料必须是单晶，不过在 MEMS 中对 SiGe 材料的要求并不那么苛刻，多晶材料也有很多应用。多晶 SiGe 薄膜的性能和多晶硅有很多相似之处，只是它的淀积温度更低。淀积工艺包括使用 SiH_4 和 GeH_4 混合气体的 LPCVD、APCVD（常压化学气相淀积）、RTCVD（快速热处理化学气相淀积），淀积的温度从 LPCVD 的 450℃［Franke 等人，2000］到 RTCVD 的 625℃［Sedky 等人，1998］不等。LPCVD 工艺可以在类似多晶硅淀积的水平炉管内进行。通常，淀积温度和薄膜中锗的浓度有关，浓度越高，淀积温度越低。与多晶硅一样，多晶 SiGe 也可以通过掺硼或磷来调节电导率。据文献报道，多晶 SiGe 薄膜原位掺硼后的电阻率为 1.8mΩ·cm［Franke 等人，2000］。

多晶 SiGe 可以淀积在许多牺牲层材料上，如 SiO_2［Sedky 等人，1998］、PSG［Franke 等人，1999］和多晶锗［Franke 等人，1999］，以上均为低温工艺。对于锗浓度很高的薄膜，通常还会在 SiO_2 表面淀积一层多晶硅种子层，因为锗不会在氧化硅表面成核。由于多晶

GeSi 是化合物，薄膜的化学计量比不同将导致物理性质的改变，如 H_2O_2（Ge 腐蚀液的主要成分）可以腐蚀多晶 SiGe，但是当 w（Ge）超过 70% 时，腐蚀就会产生问题。虽然大多数的 CVD 薄膜的残余应力都和衬底以及淀积条件有关，但是对于原位硼掺杂的 SiGe 薄膜，淀积应力很低，大约只有 10MPa 的压应力［Franke 等人，2000］。

鉴于锗和硅的兼容性非常好，多数情况下，多晶 GeSi 器件都采用多晶硅的工艺。研究表明，在 H_2O_2 中，多晶 Ge 的腐蚀速率为 0.4μm/min㊀，而 w（Ge）小于 80% 的多晶 SiGe 在 H_2O_2 中 40h 基本不发生反应［Heck 等人，1999］，因此用 H_2O_2 来进行牺牲层释放，使得多晶 SiGe/多晶锗、成为近乎理想的表面加工材料。

由于多晶 SiGe 的淀积具有很高的保形性，基于多晶 SiGe 的高深宽比结构可以使用 Hexil 等工艺实现［Heck 等人，1999］，如框架 - 驱动器结构。Franke 还研究了在硅片上低温淀积多晶 SiGe/多晶锗的 CMOS 集成工艺［Franke，2000］，首先在标准的硅片上加工出 CMOS 结构，然后利用多晶锗做牺牲层，将多晶 SiGe 薄膜结构直接做在 CMOS 结构的上方。此结构最大的优点是极大地减小了寄生电容和接触电阻，而在多晶硅 CMOS 集成中常采用的是平面连接的方式。另一个优点是使用 H_2O_2 释放牺牲层时，下面的 CMOS 结构不需要任何额外的保护措施。很明显，利用多晶 SiGe/多晶锗独特的性质，结合 Si/SiO_2 材料，结构就能减小 MEMS 与 IC 集成的互连距离，并有可能提高器件的性能。

2.7 金属

金属在 MEMS 中有多种用途，从刻蚀硬掩膜到微传感器和微执行器中结构元件互连的引线，金属薄膜可以采用蒸发、溅射、CVD 和电镀等多种加工技术得到，因此，金属薄膜是 MEMS 器件中应用最多的材料之一。关于金属材料的综述完全可以自成一章，本节只是给出一些例子加以说明。

在 MEMS 中，铝是使用最广泛的金属之一，它可以用于聚合物（比如聚酰亚胺）的连接，因为铝可以在低温下通过溅射形成。在大多数情况下，铝被用作结构层；也可以被用作牺牲层，如在表面微加工中聚酰亚胺/铝结合物已经被证明是有效的结构和牺牲层材料［Schmidt 等人，1988；Mahadevan 等人，1990］，酸性铝刻蚀剂可以用来溶解铝牺牲层，这个材料体系的特点是聚酰亚胺比多晶硅和氮化硅明显更柔软（例如，其弹性模量几乎小 50 倍）。同时，聚酰亚胺能够在断裂前经受大的应变（对某些化学组成可达到 100%）。最后，由于聚酰亚胺和铝都可以在低温下（如低于 400℃）加工，因此可以在 IC 加工后进行。聚酰亚胺的一个缺点是它的粘弹性（即蠕变）。

钨（CVD 淀积）做结构材料与二氧化硅做牺牲材料的组合已经被广泛应用于表面微加工中［Chen 和 MacDonald，1991］。与高深宽比工艺结合，镍和铜也可以用作结构层，而聚酰亚胺和其他金属（如铬）可以做牺牲层，以上材料系统的研究还不够完善，其优势仍有待进一步发掘。

特定金属元素的合金表现出一种被称为形状记忆效应的行为，形状记忆效应依靠可逆的变形，在热的应用下从软的马氏体相变为硬的奥氏体相。这种相变的可逆性允许形状记忆效

㊀ 原著中 mm/min 有误，应改为 μm/min。——译者注。

应作为一种驱动机制。此外，在适当的功率下，形状记忆薄膜可以产生大的力和应变，可应用于 MEMS 微流体器件，如微阀和微泵。钛（Ti）和镍（Ni）的合金，合称 TiNi，是最流行的形状记忆合金，因为它们具有较高的驱动功密度（可达 $50MJ/m^3$）和大的带宽（达 0.1kHz）[Shih 等人，2001]，且可以使用常规的溅射技术来得到，如钛和镍元素的靶共溅射以及 TiNi 合金和钛元素靶共溅射，得到具有适当化学配比的膜，从而保持相变温度。溅射工具用一个衬底加热器装备，用于在加热的衬底上淀积膜，并于淀积后在真空中将膜退火。据报道，TiNi 和钛靶共溅射制备的膜质量优于镍和钛靶共溅射的膜，这归因于与镍靶粗糙度相关的工艺参数变化。采用 TiNi/Ti 共溅射工艺已经成功制备了硅弹簧微阀的驱动材料[Hahm 等人，2000]。

磁驱动系统是另一个薄膜金属合金的应用例证。从物理的角度看，磁驱动在微观和宏观尺度下的原理是一样的，主要差别在于工艺的约束限制了微器件的选择，例如，微器件中的磁致动一般要求相对较厚的磁层（数百微米），这样才能生成足够强度的磁场以及所需的驱动力，因此，经常通过厚膜方法淀积，比如电镀。层厚通常超过了通过刻蚀图形化可以达到的厚度，所以电镀通常要使用模具，PMMA 是常用的模具材料之一，厚度可以超过几百微米，用 X 射线作曝光光源。在电镀工艺开始前用溅射或其他方法淀积种子层薄膜，在电镀工艺完成后，模具被溶解，使金属组件独立。这就是常说的 LIGA 工艺，用于制作高深宽比的结构，比如 NiFe 磁合金的微齿轮 [Leith 和 Schwartz，1999]。LIGA 工艺的应用不局限于磁执行器结构，事实上，它已经被用于制造诸如镍燃料雾化器这样的结构 [Rajan 等人，1999]，因为它具有合适的化学、耐磨损和温度特性，而不是磁特性。

2.8 碳化硅

目前，MEMS 的应用很大程度上受限于材料的物理特性，如硅基 MEMS 限制器件只能工作于 200℃的低磨损环境和良好的化学环境中。因此，需要寻找可替换的材料来拓展 MEMS 在恶劣环境下的应用。广义上讲，恶劣的环境是指由于电学、机械和化学特性而使硅材料受限的所有情况，包括高温、高辐射、高磨损以及强酸和强碱的化学环境等。因此，这种替代材料必须是具有不活泼的化学性质、高硬度、低温度敏感、可微机械加工的半导体材料。这对制造工艺提出了严峻的挑战，如微机械加工要求用化学和机械工艺将不需要的材料去掉。一般而言，宽禁带的半导体材料包括碳化硅（SiC）和金刚石，都具有恶劣环境下的应用所要求的电学、机械和化学特性，但是缺少相关的加工工艺，这些材料直到最近才实现了在 MEMS 上的一些应用。

SiC 很早就被认为是在高温和高能的电子学应用上具有极大潜力的一种半导体材料，它是一种有多种晶体结构的多晶态材料，主要有立方、六方和斜方等三种晶态，其化学成分都一样。立方晶态 SiC 称为3C-SiC，禁带宽度为2.3 eV，为硅的两倍。目前已发现了多种六方和斜方晶态的 SiC，最常见的是 4H-SiC 和 6H-SiC 的六方晶态，它们的禁带宽度比 3C-SiC 高，分别为2.9eV 和3.2eV。SiC 一般具有较高的热导率［3.2～4.9 W/（cm·K)］和很高的击穿电场（30×10^5V/cm)。SiC 可以通过掺杂来形成 n 型或 p 型材料。SiC 的机械特性比硅好，弹性模量为 300～700GPa，非常适合微机械谐振器和滤波器，因为随着弹性模量的增大，其谐振频率也相应提高。

SiC 薄膜可用多种不同的技术生长或淀积而成。高质量的单晶 SiC 薄膜一般采用 APCVD 或 LPCVD，使用两种源气体 SiH_4 和 C_3H_8，在具有同样晶体类型的衬底上均向外延生长 4H-SiC和 6H-SiC 薄膜，温度在 1500～1700℃可获得高质量的 SiC 晶体，能够满足电子器件结构的需要。外延薄膜通过掺杂调整为 p 或 n 型使其具有导电性，p 型掺杂剂为铝和硼，n 型掺杂剂为氮和磷。实验证明，氮的掺杂对调节导电率非常有效。无掺杂的 SiC 的生长实际上是不存在的，因为在淀积系统里残余的氮浓度非常高。

APCVD 和 LPCVD 都可以在硅衬底上外延生长 3C-SiC，称为硅上 3C-SiC，因为 3C-SiC 和硅具有类似的晶格结构，其生长过程包括两个关键步骤：第一步称为碳化，将硅衬底暴露在丙烷/氢混合物中，保持衬底温度为 1300℃，即可将表层区域的硅衬底转化为 3C-SiC；第二步，在碳化层形成晶体模板后，只需将硅烷加入氢/丙烷混合物，就可在碳化层上生长 3C-SiC 薄膜。在硅和 3C-SiC 之间存在 20% 的晶格失配，从而导致 3C-SiC 层中形成晶格缺陷，缺陷在界面碳化层的密度最高，随着厚度的增长，密度会降低，但还达不到外延 6H-SiC 和 4H-SiC 薄膜的水平。无论如何，硅上生长 3C-SiC 为制造 SiC 基 MEMS 结构（如压力传感器和谐振器结构等）提供了技术基础。

多晶 SiC（poly-SiC）是 SiC MEMS 中的常用材料。与各种单晶 SiC 不同，多晶 SiC 可以淀积在多种衬底上，如多晶硅、SiO_2 和 Si_3N_4 等常用 MEMS 加工材料。LPCVD、APCVD、PECVD 和反应溅射都可用来淀积多晶 SiC 薄膜，其淀积温度比外延工艺低，一般从 500～1200℃不等。多晶 SiC 薄膜的微结构依赖于温度和衬底［Wu 等人，1999］，一般来说，温度越大，晶粒越大。对于无定形衬底，如 SiO_2 和 Si_3N_4，多晶 SiC 薄膜随机趋向于等轴晶粒，淀积在 SiO_2 衬底上的晶粒会较大。相反，对于多晶衬底，如多晶硅，由于其淀积过程是晶粒对晶粒外延，多晶 SiC 薄膜的结构与衬底的相匹配［Zorman 等人，1996］。因此，可通过选择适当的衬底和淀积条件来满足器件性能要求。

由于 SiC 具有很强的化学惰性，传统的湿法腐蚀技术不够有效，但有些电化学工艺能够对某些掺杂类型进行选择性腐蚀，所以对微 SiC 结构的控制依赖于形成掺杂层的能力。通常采用原位或离子注入来形成掺杂层，这在一定程度上限制了器件的几何复杂度。为了制造高深宽比的三维厚 SiC 结构（数百微米），Rajan 等人开发了一种模具技术［Rajan 等人，1999］，由深反应离子刻蚀工艺（这是一种革命性的体硅微加工技术）在硅衬底制作模具，通过外延和 CVD 工艺将 SiC 填充在硅模内，要求生成的 3C-SiC 薄膜具有不明显 SiC/Si 界面，从而确保制作的结构具有平滑的表面。为了去除模具并释放 SiC 结构，先对衬底进行化学机械抛光露出模具部件，然后将衬底浸泡在硅腐蚀剂中彻底腐蚀掉硅模具，由于 SiC 与硅刻蚀剂不反应，所以 SiC 结构可不经任何特别过程而得到释放。采用该工艺已经成功制造出固体 SiC 燃料喷雾器，由此衍生出的一套工艺也用来制造硅基微涡轮发动机的 SiC 结构［Lohner 等人，1999］。以上工艺都合理利用了 SiC 的化学稳定性和硅的化学活泼性，从而制造出常规技术无法得到的结构。

虽然 SiC 不能被传统的湿法腐蚀技术腐蚀，但是 SiC 薄膜可以通过传统的干法刻蚀技术 RIE 来刻蚀，RIE 工艺采用氟化物，如 CHF_3 和 SF_6，混合氧气和一种惰性气体或氢气。因为等离子体中的氧含量较高，光刻胶掩膜已不适用，所以经常采用金属硬掩膜，如铝和镍。RIE 工艺很有效，但是可能出现微掩膜现象，导致刻蚀“长草”。尽管如此，使用多晶硅和 SiO_2 作为牺牲层，采用 RIE 刻蚀的 SiC MEMS 工艺已经发展起来了［Fleischman 等人，1996，

1998]，该工艺能够有效地加工单层 SiC 结构，但很难制造多层结构，因为牺牲层材料的刻蚀速率远远高于 SiC 结构层，缺乏有效的刻蚀停止阻挡材料，从而很难精确控制厚度。

为了解决以上问题，研究者开发了一种在牺牲层衬底上图形化的 SiC 微模具的工艺[Yasseen 等人，2000]。从本质上来说，微模具技术与常规浇铸技术类似，只是对象变成了 SiC 薄膜。图 2-6 给出了 SiC 横向谐振结构的工艺流程，该微模具工艺利用多晶硅和 SiO_2 薄膜作为牺牲层模具，Si_3N_4作为绝缘层，SiO_2作为牺牲衬底，以上薄膜采用传统方法来淀积和图形化。多晶 SiC 薄膜淀积在微模具的表面和内部。使用带金刚石浆的机械抛光去除模子的顶层，然后再使用相应的腐蚀剂腐蚀掉模具和牺牲层。使用微模具工艺制作的 SiC 横向谐振器结构如图 2-7 所示。这种微模具方法巧妙利用了三种材料的不同化学性质，同时又绕过了腐蚀 SiC 的难题。

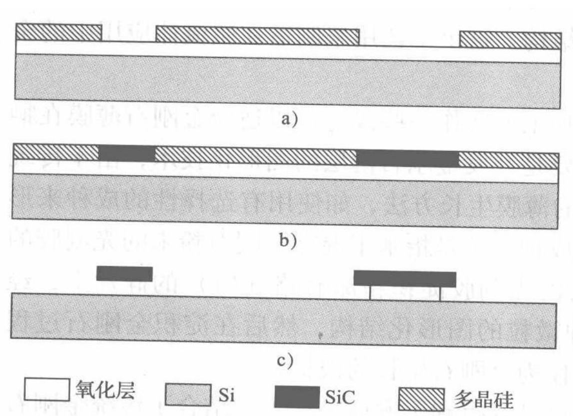


图 2-6　SiC 微模具工艺的工艺流程图
a）微模具加工之后　b）SiC 淀积和平坦化　c）某聚合牺牲层释放

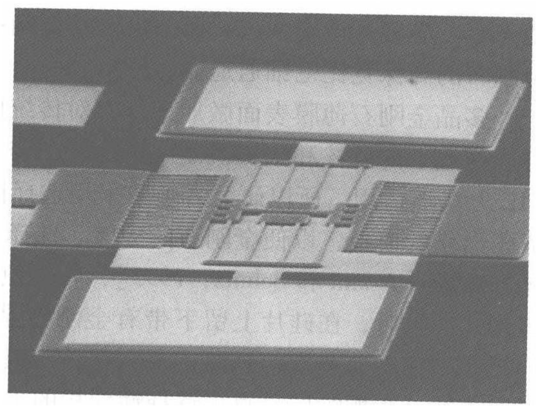


图 2-7　使用微模具工艺制作的 SiC 横向谐振器结构

2.9　金刚石

与 SiC 相似，金刚石也是一种可以在恶劣环境中应用的 MEMS 材料。众所周知，金刚石是自然界最硬的材料，非常适合于高磨损环境，它的禁带宽度很宽（5.5eV），非常合适于高温环境。此外，金刚石还是一种高质量绝缘体，介电常数为 5.5，掺杂硼后可形成 p 型导电性。一般来说，金刚石表面与 SiC 一样，是化学稳定的。金刚石具有很高的弹性模量(10^{35}GPa)，因此是一种理想的高频微谐振器材料。从材料特性方面看，金刚石的惟一缺点是无法在其表面生成稳定的氧化物，热氧化会生成 CO 和 CO_2，但在常温下呈气态，这就增加了金刚石器件的制造难度，因为传感器在高温下工作时，要有钝化层保护金刚石结构，防止其氧化。不过，以上困难都是可以克服的，不会严重阻碍金刚石器件在恶劣环境下的应用。

与 SiC 不同，金刚石 MEMS 结构只限于多晶和无定形材料。虽然研究已经表明金刚石可以外延生长，但因为不存在单晶的金刚石晶片，所以外延层只能生长在小而不规则的单晶细块上。3C－SiC 薄膜被用来在硅衬底上淀积高定向性金刚石薄膜。多晶金刚石薄膜可淀积在硅和 SiO_2衬底上，但衬底表面必须生成晶种，晶种层通过用金刚石粉末破坏表面形成，或是通过给衬底加负的偏压（称为“偏压增强成核”）形成。一般情况下，金刚石在硅表面比在

SiO_2表面更容易成核，可利用此特性进行金刚石薄膜的图形化，如原子力显微镜（AFM）的悬臂梁探针，就是在 SiO_2模具上选择性生长金刚石薄膜制作的［Shibata 等人，2000］。如前所述，多晶金刚石既可以做成绝缘性的，也可以做成半导体性的，这种性能使全金刚石 MEMS 结构成为可能，而不再需要使用 Si_3N_4作为绝缘层。

金刚石体材料的微加工比 SiC 更困难，因为其电化学腐蚀技术还没发展起来，因此，也使用微加工的硅模具来制造体微金刚石结构［Bjorkman 等人，1999］。硅模具由传统微加工技术制作完成，通过 HFCVD 淀积多晶金刚石来填充硅模具，该工艺在衬底温度 850～900℃、压强 50mTorr 下进行，使用氢作为运载气体，甲烷作为碳源，用热钨丝将甲烷裂解为活性粒子，撞击衬底。淀积之前，硅衬底要用悬浮在酒精溶液中的金刚石颗粒来生成晶种；淀积完成后，使用热铁板对金刚石表面结构进行抛光，材料的去除速度约为 2mm/h；抛光后，硅模具被腐蚀掉，留下需要的金刚石结构。这个工艺用来制造在微流体应用中的全金刚石的高深宽比毛细通道。

多晶金刚石薄膜表面微加工要求对传统微加工方案作一些改进，以适应金刚石薄膜在牺牲层衬底上的成核和生长机制。早期的工作主要是开发金刚石薄层的图形化技术，由于传统 RIE 方法不适用，所以研究者多数采用选择性的薄膜生长方法，如使用有选择性的成种来形成图形化的模板，以便金刚石的成核。选择性成种工艺是指基于混有金刚石粉末的光刻胶的光刻成形［Aslam 和 Schulz，1995］，带金刚石的光刻胶淀积在涂有铬（Cr）的硅片上，经曝光、显影后，在硅片上留下带有金刚石晶种微粒的图形化结构，然后在淀积金刚石过程中，光刻胶迅速蒸发，只留下金刚石晶种微粒作为金刚石生长的模板。

此外，在牺牲层上直接选择性淀积的工艺也已经得到了发展，该工艺结合了传统金刚石成种、光刻成形和刻蚀技术，在 SiO_2 牺牲层上制造金刚石微结构［Ramesham，1999］。该工艺有两种方法来实现。第一种方法先是进行热氧化，在硅片表面生成一层 SiO_2，然后用金刚石微粒在上面成种，涂光刻胶，曝光显影图形化来形成刻蚀 SiO_2的掩膜，无掩膜区域则被 BOE 刻蚀掉，形成不宜金刚石生长的表面。随后去掉光刻胶，就可选择性地淀积金刚石薄膜了。第二种方法是使用氧化的硅片，涂上光刻胶并图形化，之后在硅片上成种，在成种过程使用光刻胶保护 SiO_2上的其他区域避免受到损坏；最后去除光刻胶，选择性淀积金刚石。不管使用哪种方法，一旦金刚石薄膜图形化，就可使用传统方法释放悬臂梁和桥等 MEMS 结构。

另外一种表面微加工多晶金刚石薄膜制造方法，遵循传统薄膜淀积方法、干法刻蚀、释放程序。虽然金刚石的化学惰性使其不受多数常规等离子体的影响，不过氧等离子体可以用来刻蚀金刚石薄膜［Yang 等人，1999］，由于无法使用光刻胶作为掩膜，所以要使用铝等金属硬掩膜。一个典型的离子束刻蚀的多晶金刚石薄膜表面微加工工艺流程如下：首先在硅片上淀积一层 Si_3N_4薄膜，再淀积一层多晶硅牺牲层；以金刚石浆在多晶硅层上生成晶种，然后通过 HFCVD 淀积金刚石薄膜；接着淀积一层铝掩膜并图形化，随后在氧气离子束等离子体中刻蚀掉金刚石薄膜，用 KOH 腐蚀多晶硅以释放结构。这个工艺已经用于制造横向谐振结构，但是由于金刚石薄膜具有很大的应力梯度，所以器件还不能工作。随着对金刚石薄膜结构特性的深入理解，以上问题有望得到解决，并制造出一系列新型高性能的金刚石 MEMS 器件。

2.10 Ⅲ-Ⅴ材料

砷化镓（GaAs）、磷化铟（InP）和其他三五族化合物，是制作多种传感器和光学器件的理想材料。与硅材料相比，三五族化合物一般都具有很好的压电和光电特性、很高的压阻值和宽禁带，而且，三五族材料可以由三种甚至四种材料化合物的方式淀积，只要满足晶格常数与最初的二元化合物相匹配即可（如 $Al_xGa_{1-x}As$ 和 GaAs），所以可以制造出更多的异质结构，并有利于提高器件的性能。虽然三五族的材料和组合非常多，但本节只重点介绍 GaAs 和 InP 在 MEMS 中的应用。

GaAs 晶体为闪锌矿结构，其电子的禁带宽度为1.4eV，所以 GaAs 电子器件的工作温度可以高达350℃［Hjort 等人，1994］。由于金属有机物化学气相沉淀（MOCVD）和分子束外延（MBE）生长 GaAs 及其化合物的工艺较为成熟，目前已经可以大批量生产出高质量的单晶片。GaAs 的力学性能并不比硅好，不过，它的硬度和韧性仍适合做微机械器件。良好的电学和力学性能使得 GaAs 在某些 MEMS 应用方面备受关注。

GaAs 的微加工技术相对简单，因为很多晶格匹配的三元和四元化合物的化学性质截然不同，这样牺牲层材料的选择面非常广。例如，对于 GaAs 最常见的三元化合物 $Al_xGa_{1-x}As$，当 $x \leq 0.5$ 时，由 HF 和 H_2O 组成的腐蚀液只腐蚀 $Al_xGa_{1-x}As$，而不与 GaAs 发生反应，而由 NH_4OH 和 H_2O_2 组成的混合液只腐蚀 GaAs，这样就很容易实现腐蚀自停止。更多的三五族化合物的刻蚀工艺可见参考文献［Hjort，1996］。利用 GaAs 衬底上的单晶异质结构，可以得到表面加工和体加工器件，包括梳齿驱动的平面谐振结构［Hjort，1996］、压力传感器［Fobelets 等人，1994；Dehe 等人，1995b］、热电偶传感器［Dehe 等人，1995a］，还有 Fabry-Perot 探测器［Dehe 等人，1998］。

InP 的微加工技术和 GaAs 极为相似，其材料性质，如晶体结构、机械强度和硬度，都与 GaAs 相似，但是 InP 特有的光学性能使它在1.3～1.55μm 波长的微光学机械器件中得到了广泛应用［Seassal 等人，1996］。和 GaAs 一样，InP 的单晶片也可以大批量生产。和 InP 晶格匹配的三元和四元的化合物有 InGaAs、InAlAs、InGaAsP 和 InGaAlAs，它们中的一些也可以用作停止层和牺牲层材料，例如，淀积在 $In_{0.53}Al_{0.47}As$ 牺牲层上的 InP 结构层可以使用 $C_6H_8O_7$：H_2O_2：H_2O 来释放；而 InP 薄膜和衬底也可以用 HCl：H_2O 腐蚀，并使用 $In_{0.53}Al_{0.47}As$ 作停止层。关于 InP 和其化合物的湿法腐蚀表可以在 Hjort 的文献中找到［Hjort，1996］。目前，使用 InP 的微加工技术已经可以得到多间隙滤波器［Leclerq 等人，1998］、桥结构［Seassal 等人，1996］和扭转薄膜［Dehe 等人，1998］。

2.11 压电材料

压电材料在 MEMS 应用中非常重要，主要做微执行器，有时也做传感器。在压电材料中，外部机械压力使材料极化，使得在内部产生电场；同样，外加一个电场该材料也会产生机械应变，即逆向效应。很多材料都有不同程度的压电特性，如石英、GaAs、ZnO 等。近年来，MEMS 压电材料的工作都集中在 Pb（Zr_xTi_{1-x}）O_3（PZT）上，因为它具有很高的压电常数，因而能形成较大的机械换能。

PZT 可以通过溅射、CVD 和溶胶 - 凝胶等方法得到，其中溶胶 - 凝胶法因其能控制组分和良好的均匀性而应用广泛。溶胶凝胶法首先利用含有铅（Pb）、钛（Ti）、锆（Zr）和氧的前体得到 PZT 溶液［Lee 等人，1996］，再将得到的溶液旋涂到衬底上（文献中的衬底是表面覆有 Pt/Ti/SiO_2 的硅片）。一般采用多层淀积的方式，每层都要在 110℃ 下烘 5min，再在 600℃ 下热处理 20min。等多层累积达到期望的厚度后，在表面先淀积一层 PbO，然后整个多层膜在 600℃ 下退火 6h。最后溅射一层 Au/Cr 电极层到压电材料表面，就形成了 PZT 压力传感器。和硅类似，PZT 也可以用氯基气体（如 Cl_2/CCl_4）或惰性气体（如氩离子）进行干法刻蚀。

2.12 结论

硅作为一种结构材料，是 MEMS 早期的最大发现。近十年来 MEMS 得到快速发展，同时也引入了很多新的结构材料来拓展硅材料无法实现的功能。正如本章中所列举的一些例子那样，MEMS 中的材料学不仅仅只是结构材料，也包括用作牺牲层和掩膜的材料，以及这些材料在工艺过程中的相互作用。简而言之，MEMS 中包含一个材料体系，只有透彻地理解和掌握这个体系，才能深入地研究和分析 MEMS 器件的性能及其加工技术。

参 考 文 献

[1] Abe, T., and Reed, M.L. (1996) "Low Strain Sputtered Polysilicon for Micromechanical Structures," in *Proc. 9th Int. Workshop on Microelectromechanical Systems*, 11–15 February, San Diego, pp. 258–62.

[2] Adams, A.C. (1983) "Dielectric and Polysilicon Film Deposition," *VLSI Technology*, 2nd ed., McGraw-Hill, New York, pp. 93–129.

[3] Alley, R.L., Cuan, C.J., Howe, R.T., and Komvopoulos, K. (1992) "The Effect of Release Etch Processing on Surface Microstructure Stiction," in *Technical Digest: Solid-State Sensor and Actuator Workshop*, 4–8 June, Hilton Head, SC, pp. 202–7.

[4] Anderson, R., Muller, R.S., and Tobias, C.W. (1994) "Porous Polycrystalline Silicon: A New Material for MEMS," *J. MEMS* 3, pp. 10–18.

[5] Aslam, M., and Schulz, D. (1995) "Technology of Diamond Microelectromechanical Systems," in *Proc. 8th Int. Conf. Solid-State Sensors and Actuators*, 25–29 June, Stockholm, pp. 222–24.

[6] Bjorkman, H., Rangsten, P., Hollman, P., and Hjort, K. (1999) "Diamond Replicas from Microstructured Silicon Masters," *Sensor. Actuator. A* 73, pp. 24–29.

[7] Chen, L.Y., and MacDonald, N. (1991) "A Selective CVD Tungsten Process for Micromotors," in *Technical Digest: 6th Int. Conf. on Solid-State Sensors and Actuators*, June, San Francisco, June 24–27, 1991, pp. 739–42.

[8] Danel, J.S., Michel, F., and Delapierre, G. (1990) "Micromachining of Quartz and Its Application to an Acceleration Sensor," *Sensor. Actuator. A* 21–23, pp. 971–77.

[9] Dehe, A., Fricke, K., and Hartnagel, H.L. (1995a) "Infrared Thermopile Sensor Based on AlGaAs-GaAs Micromachining," *Sensor. Actuator. A* 46–47, pp. 432–36.

[10] Dehe, A., Fricke, K., Mutamba, K., and Hartnagel, H.L. (1995b) "A Piezoresistive GaAs Pressure Sensor with GaAs/AlGaAs Membrane Technology," *J. Micromech. Microeng.*, 5, pp. 139–42.

[11] Dehe, A., Peerlings, J., Pfeiffer, J., Riemenschneider, R., Vogt, A., Streubel, K., Kunzel, H., Meissner, P., and Hartnagel, H.L. (1998) "III–V Compound Semiconductor Micromachined Actuators for Long Resonator Tunable Fabry–Perot Detectors," *Sensor. Actuator. A* 68, pp. 365–71.

[12] Ding, X., Ko, W.H., and Mansour, J. (1990) "Residual and Mechanical Properties of Boron-Doped p+ Silicon Films," *Sensor. Actuator. A* **21–23**, pp. 866–71.
[13] Fleischman, A.J., Roy, S., Zorman, C.A., and Mehregany, M. (1996) "Polycrystalline Silicon Carbide for Surface Micromachining," in *Proc. 9th Int. Workshop on Microelectromechanical Systems*, 11–15 February, San Diego, pp. 234–38.
[14] Fleischman, A.J., Wei, X., Zorman, C.A., and Mehregany, M. (1998) "Surface Micromachining of Polycrystalline SiC Deposited on SiO_2 by APCVD," *Mater. Sci. Forum* **264–68**, pp. 885–88.
[15] Fobelets, K., Vounckx, R., and Borghs, G. (1994) "A GaAs Pressure Sensor Based on Resonant Tunnelling Diodes," *J. Micromech. Microeng.* **4**, pp. 123–28.
[16] Folkmer, B., Steiner, P., and Lang, W. (1995) "Silicon Nitride Membrane Sensors with Monocrystalline Transducers," *Sensor. Actuator. A* 51, pp. 71–75.
[17] Franke, A., Bilic, D., Chang, D.T., Jones, P.T., King, T.J., Howe, R.T., and Johnson, C.G. (1999) "Post-CMOS Integration of Germanium Microstructures," in *Proc. 12th Int. Conf. on Microelectromechanical Systems*, 17–21 January, Orlando, pp. 630–37.
[18] Franke, A.E., Jiao, Y., Wu, M.T., King, T.J., and Howe, R.T. (2000) "Post-CMOS Modular Integration of Poly-SiGe Microstructures Using Poly-Ge Sacrificial Layers," in *Technical Digest: Solid-State Sensor and Actuator Workshop*, 4–8 June, Hilton Head, SC, pp. 18–21.
[19] French, P.J., Sarro, P.M., Mallee, R., Fakkeldij, E.J.M., and Wolffenbuttel, R.F. (1997) "Optimization of a Low-Stress Silicon Nitride Process for Surface Micromachining Applications," *Sensor. Actuator. A* **58**, pp. 149–57.
[20] Funk, K., Emmerich, H., Schilp, A., Offenberg, M., Neul, R., and Larmer, F. (1999) "A Surface Micromachined Silicon Gyroscope Using a Thick Polysilicon Layer," in *Proc. 12th Int. Conf. on Microelectromechanical Systems*, 17–21 January, Orlando, pp. 57–60.
[21] Gennissen, P., Bartek, M., French, P.J., and Sarro, P.M. (1997) "Bipolar-Compatible Epitaxial Poly for Smart Sensors: Stress Minimization and Applications," *Sensor. Actuator. A* **62**, pp. 636–45.
[22] Ghandhi, S.K. (1983) *VLSI Fabrication Principles: Silicon and Gallium Arsenide*, John Wiley & Sons, New York.
[23] Greek, S., Ericson, F., Johansson, S., Furtsch, M., and Rump, A. (1999) "Mechanical Characterization of Thick Polysilicon Films: Young's Modulus and Fracture Strength Evaluated with Microstructures," *J. Micromech. Microeng.* **9**, pp. 245–51.
[24] Guckel, H., Randazzo, T., and Burns, D.W. (1985) "A Simple Technique for the Determination of Mechanical Strain in Thin Films with Application to Polysilicon," *J. Appl. Phys.* 57, pp. 1671–75.
[25] Guckel, H., Burns, D.W., Visser, C.C.G., Tilmans, H.A.C., and Deroo, D. (1988) "Fine-Grained Polysilicon Films with Built-In Tensile Strain," *IEEE Trans. Electron. Devices* **ED-35**, pp. 800–1.
[26] Guckel, H., Sniegowski, J.J., Christianson, T.R., and Raissi, F. (1990) "The Applications of Fine-Grained Polysilicon to Mechanically Resonant Transducers," *Sensor. Actuator. A* **21–23**, pp. 346–51.
[27] Hahm, G., Kahn, H., Phillips, S.M., and Heuer, A.H. (2000) "Fully Microfabricated Silicon Spring Biased Shape Memory Actuated Microvalve," in *Technical Digest: Solid-State Sensor and Actuator Workshop*, 4–8 June, Hilton Head, SC, pp. 230–33.
[28] Heck, J.M., Keller, C.G., Franke, A.E., Muller, L., King, T.-J., and Howe, R.T. (1999) "High Aspect Ratio Polysilicon–Germanium Microstructures," in *Proc. 10th Int. Conf. on Solid-State Sensors and Actuators*, 7–10 June, Sendai, Japan, pp. 328–34.
[29] Hjort, K. (1996) "Sacrificial Etching of III–V Compounds for Micromechanical Devices," *J. Micromech. Microeng.* **6**, pp. 370–75.
[30] Hjort, K., Soderkvist, J., and Schweitz, J.-A. (1994) "Galium Arsenide as a Mechanical Material," *J. Micromech. Microeng.* **4**, pp. 1–13.
[31] Honer, K., and Kovacs, G.T.A. (2000) "Sputtered Silicon for Integrated MEMS Applications," in *Technical Digest: Solid-State Sensor and Actuator Workshop*, 4–8 June, Hilton Head, SC, pp. 308–11.
[32] Howe, R.T., and Muller, R.S. (1983) "Stress in Polysilicon and Amorphous Silicon Thin Films," *J. Appl. Phys.* **54**, pp. 4674–75.
[33] Kamins, T. (1998) *Polycrystalline Silicon for Integrated Circuits and Displays*, 2nd ed., Kluwer Academic, Berlin.

[34] Kim, T.W., Gogoi, B., Goldman, K.G., McNeil, A.C., Rivette, N.J., Garling, S.E., and Koch, D.J. (1998) "Substrate and Annealing Influences on the Residual Stress of Polysilicon," in *Technical Digest: Solid-State Sensor and Actuator Workshop*, 8–11 June, Hilton Head, SC, pp. 237–40.

[35] Lang, W., Steiner, P., and Sandmaier, H. (1995) "Porous Silicon: A Novel Material for Microsystems," *Sensor. Actuator. A* 51, pp. 31–36.

[36] Lange, P., Kirsten, M., Riethmuller, W., Wenk, B., Zwicker, G., Morante, J.R., Ericson, F., and Schweitz, J.A. (1996) "Thick Polycrystalline Silicon for Surface-Micromechanical Applications: Deposition, Structuring, and Mechanical Characterization," *Sensor. Actuator. A* 54, pp. 674–78.

[37] Leclerq, J., Ribas, R.P., Karam, J.M., and Viktorovitch, P. (1998) "III–V Micromachined Devices for Microsystems," *Microelectron. J.* 29, pp. 613–19.

[38] Lee, C., Itoh, T., and Suga, T. (1996) "Micromachined Piezoelectric Force Sensors Based on PZT Thin Films," *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control* 43, pp. 553–59.

[39] Leith, S.D., and Schwartz, D.T. (1999) "High-Rate Through-Mold Electrodeposition of Thick (>200 micron) NiFe MEMS Components with Uniform Composition," *J. MEMS* 8, pp. 384–92.

[40] Li, B., Xiong, B., Jiang, L., Zohar, Y., and Wong, M. (1999) "Germanium as a Versatile Material for Low-Temperature Micromachining," *J. MEMS* 8, pp. 366–72.

[41] Liu, R., Vasile, M.J., and Beebe, D.J. (1999) "The Fabrication of Nonplanar Spin-On Glass Microstructures," *J. MEMS* 8, pp. 146–51.

[42] Lohner, K., Chen, K.S., Ayon, A.A., and Spearing, M.S. (1999) "Microfabricated Silicon Carbide Microengine Structures," *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 546, pp. 85–90.

[43] Mahadevan, R., Mehregany, M., and Gabriel, K.J. (1990) "Application of Electric Microactuators to Silicon Micromechanics," *Sensor. Actuator. A* 21–23, pp. 219–25.

[44] Maseeh, F., and Senturia, D.D. (1990) "Plastic Deformation of Highly Doped Silicon," *Sensor. Actuator. A* 21–22, pp. 861–65.

[45] Monk, D.J., Soane, D.S., and Howe, R.T. (1993) "Enhanced Removal of Sacrificial Layers for Silicon Surface Micromachining," in *Technical Digest: The 7th Int. Conf. on Solid-State Sensors and Actuators*, June, Yokohama, June 7–10, 1993, pp. 280–83.

[46] Mulhern, G.T., Soane, D.S., and Howe, R.T. (1993) "Supercritical Carbon Dioxide Drying of Microstructures," in *Technical Digest: 7th Int. Conf. on Solid-State Sensors and Actuators*, June, Yokohama, June 7–10, 1993, pp. 296–99.

[47] Pilskin, W.A. (1977) "Comparison of Properties of Dielectric Films Deposited by Various Methods," *J. Vac. Sci. Technol.* 21, pp. 1064–81.

[48] Rajan, N., Mehregany, M., Zorman, C.A., Stefanescu, S., and Kicher, T. (1999) "Fabrication and Testing of Micromachined Silicon Carbide and Nickel Fuel Atomizers for Gas Turbine Engines," *J. MEMS* 8, pp. 251–57.

[49] Ramesham, R. (1999) "Fabrication of Diamond Microstructures for Microelectromechanical Systems (MEMS) by a Surface Micromachining Process," *Thin Solid Films* 340, pp. 1–6.

[50] Rangsten, P., Bjorkman, H., and Hjort, K. (1999) "Microfluidic Components in Diamond," in *Proc. of the 10th Int. Conf. on Solid-State Sensors and Actuators*, 7–10 June, Sendai, Japan, pp. 190–93.

[51] Rosler, R.S. (1977) "Low Pressure CVD Production Processes for Poly, Nitride, and Oxide," *Solid State Technol.* 20, pp. 63–70.

[52] Schmidt, M.A., Howe, R.T., Senturia, S.D., and Haritonidis, J.H. (1988) "Design and Calibration of a Microfabricated Floating-Element Shear-Stress Sensor," *Trans. Electron. Devices* ED-35, pp. 750–57.

[53] Seassal, C., Leclercq, J.L., and Viktorovitch, P. (1996) "Fabrication of InP-Based Freestanding Microstructures by Selective Surface Micromachining," *J. Micromech. Microeng.* 6, pp. 261–65.

[54] Sedky, S., Fiorini, P., Caymax, M., Loreti, S., Baert, K., Hermans, L., and Mertens, R. (1998) "Structural and Mechanical Properties of Polycrystalline Silicon Germanium for Micromachining Applications," *J. MEMS* 7, pp. 365–72.

[55] Sekimoto, M., Yoshihara, H., and Ohkubo, T. (1982) "Silicon Nitride Single-Layer X-ray Mask," *J. Vac. Sci. Technol.* 21, pp. 1017–21.

[56] Shibata, T., Kitamoto, Y., Unno, K., and Makino, E. (2000) "Micromachining of Diamond Film for MEMS Applications," *J. MEMS* **9**, pp. 47–51.

[57] Shih, C.L., Lai, B.K., Kahn, H., Phillips, S.M., and Heuer, A.H. (2001) "A Robust Co-Sputtering Fabrication Procedure for TiNi Shape Memory Alloys for MEMS," *J. MEMS* **10**, pp. 69–79.

[58] Smith, C.S. (1954) "Piezoresistive Effect in Germanium and Silicon," *Phys. Rev.* **94**, pp. 1–10.

[59] Walker, J.A., Gabriel, K.J., and Mehregany, M. (1991) "Mechanical Integrity of Polysilicon Films Exposed to Hydrofluoric Acid Solutions," *J. Electron. Mater.* **20**, pp. 665–70.

[60] Wolfe, S., and Tauber, R. (1999) *Silicon Processing for the VLSI Era*, 2nd ed., Lattice Press, Sunset Beach, CA.

[61] Wu, C.H., Zorman, C.A., and Mehregany, M. (1999) "Growth of Polycrystalline SIC Films on SiO_2 and Si_3N_4 by APCVD," *Thin Solid Films* **355–56**, pp. 179–83.

[62] Yang, Y., Wang, X., Ren, C., Xie, J., Lu, P., and Wang, W. (1999) "Diamond Surface Micromachining Technology," *Diamond Relat. Mater.* **8**, pp. 1834–37.

[63] Yang, J., Kahn, H., He, A.-Q., Phillips, S.M., and Heuer, A.H. (2000) "A New Technique for Producing Large-Area As-Deposited Zero-Stress LPCVD Polysilicon Films: The Multipoly Process," *J. MEMS* **9**, pp. 485–94.

[64] Yasseen, A., Cawley, J.D., and Mehregany, M. (1999) "Thick Glass Film Technology for Polysilicon Surface Micromachining," *J. MEMS* **8**, pp. 172–79.

[65] Yasseen, A., Wu, C.H., Zorman, C.A., and Mehregany, M. (2000) "Fabrication and Testing of Surface Micromachined Polycrystalline SiC Micromotors," *Electron. Device Lett.* **21**, pp. 164–66.

[66] Zhang, X., Zhang, T.Y., Wong, M., and Zohar, Y. (1998) "Rapid Thermal Annealing of Polysilicon Thin Films," *J. MEMS* 7, pp. 356–64.

[67] Zhang, X., Ghodssi, R., Chen, K.S., Ayon, A.A., and Spearing, S.M. (2000) "Residual Stress Characterization of Thick PECVD TEOS Film for Power MEMS Applications," in *Technical Digest: Solid-State Sensor and Actuator Workshop*, 4–8 June, Hilton Head, SC, pp. 316–19.

[68] Zorman, C.A., Roy, S., Wu, C.H., Fleischman, A.J., and Mehregany, M. (1996) "Characterization of Polycrystalline Silicon Carbide Films Grown by Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition on Polycrystalline Silicon," *J. Mater. Res.* **13**, pp. 406–12.

第 3 章　MEMS 制造

Guangyao Jia
Marc J. Madou
University of California, Irvine

3.1　湿法体微加工工艺

湿法体微加工工艺和表面微加工工艺是当前最主要的两种 MEMS 加工技术，尽管最近其他工艺，如微铸造工艺，也得到了一定的商业化应用。湿法体微加工工艺，是指利用湿法腐蚀剂［Harris，1976］（包括各向同性和各向异性腐蚀剂）而非干法等离子体作为加工手段，在硅、石英、碳化硅、砷化镓、磷化铟和锗等体材料上蚀刻出各种图形，其中绝大多数是针对单晶硅和玻璃材料的，石英、晶体锗、碳化硅和砷化镓材料的研究次之，关于磷化镓和磷化铟的研究则较少。

图 3-1 是一个典型的体硅微加工工艺流程，制作压力传感器的压阻膜片结构，是集成电路（IC）工艺之外的另一种并行大批量加工微小部件的工艺。本章主要介绍湿法腐蚀加工技术，另外两个常用的淀积和键合工艺的知识，请参考本章作者 2002 年出版的专著［Madou，2002］。

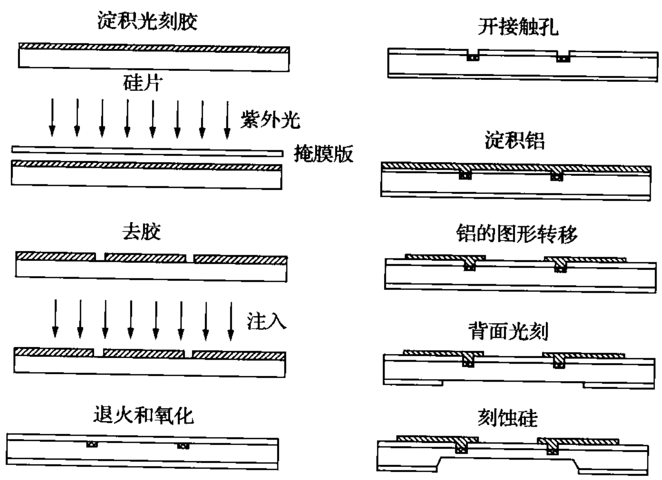


图 3-1　压阻膜片的体硅湿法微加工工艺流程。利用硅微加工工艺对 425μm 厚的双抛硅片进行减薄，精确控制横向尺寸和厚度，膜片厚度不超过 20μm

本章的安排如下，首先简要介绍体硅湿法微加工工艺的历史沿革，然后介绍单晶硅的晶体学以及各种特性，从中可以得到硅作为最常用的 MEMS 传感器材料的原因。接下来全面讲解湿法腐蚀的经验数据以及几种各向同性和各向异性腐蚀的模型。而后讲解在 MEMS 产

业化起到重要作用的自停止腐蚀技术。此外，还将讨论其他与体微加工相关的问题，如：与集成电路工艺的兼容性、设备功能的拓展、凸角补偿等。最后将给出若干湿法体硅微加工的应用实例。

3.2 历史沿革

湿法腐蚀技术的历史可以追溯到15世纪末或16世纪初，那时由于人们雕刻的工具硬度不够，很难在盔甲上刻划出图形，所以就以蜡作掩膜，用酸在盔甲上腐蚀出装饰图形［Harris，1976；Durant，1957］（插图3-1），其基本加工过程包括：用雕刻工具刻划出掩膜图形，然后将需要腐蚀的部分剥离掉。到17世纪初，这种装饰武器和盔甲的工艺已经非常完善，从现有的样品来看，当时这种化学腐蚀工艺的精度已达到0.5mm以下。Harris（1976）详细地描述了20世纪60年代中期前化学蚀刻方法的进步，它已经是一种可靠而高效的生产技术，在航空和航天工业中得到了大规模应用。与其他方法相比，这种方法具有成本低、效率高的特点。1822年Niépce引入了感光掩膜技术，使得化学蚀刻加工与光刻的结合成为现实，对精度的控制也上了一个新台阶。目前，基于光刻的化学蚀刻加工技术在印刷电路板和硅基集成电路的制造中发挥着重要作用，它们的大规模商用分别始于第二次世界大战和1961年。光化学机械加工也用来制造精密产品和部件，如集成电路引线框架、斩光器、编码器码盘和珠宝饰品等［Allen，1986］。腐蚀硅集成电路时“切口”的形状与航空工业中的化学蚀刻工艺得到的缺口形状虽然类似，但两者在尺寸和厚度上差几个数量级，所以，集成电路的公差比化学蚀刻工业的精度要高出几个量级。



插图3-1 带有装饰图案的铠甲

集成电路工艺和微加工中的光刻和化学机械加工是本章讨论的关键，二者的主要差别在于加工出来的结构的深宽比不同。集成电路工艺中的图形大多数是小而平，深宽比为1~2，而在微加工领域中，通常图形大、结构厚，有时深宽比则高达400。

各向同性腐蚀，是20世纪50年代开发的一项半导体加工技术，其中，Robbins和Schwartz发表了一系列关于化学各向同性腐蚀的论文，Uhlir发表了关于电化学各向同性腐蚀的论文。常用的硅的各向同性化学腐蚀剂是氢氟酸和硝酸的混合溶液，有时也添加醋酸或水做稀释剂。早期在电化学电池中进行的各向同性腐蚀（即电解法抛光）研究一般采用无水溶液，因为在水溶液中的腐蚀会在硅表面上形成黑色或红色沉淀物。Turner的研究证实，如果电流密度超过一临界值，硅可以在氢氟酸水溶液中电解抛光，且不会有沉淀物生成。

20世纪60年代中期，贝尔实验室开始用KOH、水和乙醇的混合溶液进行硅的各向异性腐蚀，后来则改用KOH和水的混合溶液。对硅进行高深宽比的刻蚀的需要出现在集成电路中对介质隔离结构的加工中，如梁式引线。人们开始用化学和电化学各向异性刻蚀方法。到20世纪70年代中期，与V型槽和U型槽晶体管相关的工作又掀起了一股各向异性腐蚀的热潮。第一次利用硅作为机械元件的历史可以追溯到20世纪50年代中期的一次发现和20世

纪60年代早期的一个创意，即Smith在1954年发现的硅和锗的压阻效应以及1961年Pfann等人提出以扩散技术来制造用于测量应力、应变和压力的硅压阻传感器。在此创意激励下，1962年，Honeywell的Tufte等［1962］通过各向同性湿法腐蚀、干法刻蚀和氧化等工艺，如图3-1所示，制作出了第一只用于压力传感器的具有压阻效应的硅膜片［Tufte等人，1962］。1972年，Sensym制作出了第一个硅传感器产品。到1974年，位于美国加州的国家半导体公司（National Semiconductor Corporation）在首个完整的硅压力换能器产品分类目录中提供了种类极为丰富的硅压力换能器产品系列。早期其他的微机械压力传感器产品的供应商还有Foxboro/ICT，Endevco，Kulite和Honeywell的Microswith部门。非压力传感器的微结构的探索开始于20世纪70年代中后期。德州仪器公司在1977年开始生产热敏打印头［Texas Instruments，1977］，IBM也于1977年开始生产喷墨打印头阵列［Bassous等，1977］。Western Electric公司在1974年推出光纤对准结构［Boivin，1974］，Hewlett Packard在1980年推出了热隔离二极管探测器［O'Neill，1980］。总部在加州硅谷的许多MEMS公司（插图3-2）一直是硅传感器产品的市场开发的主力军。然而，到了20世纪90年代，许多硅谷的MEMS公司开始转向生物MEMS方向，硅不再是首选的衬底材料。

部分私人MEMS公司（加州）

1972 Foxboro ICT (called SenSym ICT since 1999)
1972 Sensym (called SenSym ICT since 1999)
1975 Endevco
1975 IBM Micromachining
1976 Cognition (sold to Rosemount in 1978)
1980 Irvine Sensors Corp.
1982 IC Sensors (sold to EG&G in 1994)
1985 NovaSensor (sold to Lucas in 1990)
1988 Nanostructures
1988 Redwood Microsystems
1988 TiNi Alloys
1989 Abaxis
1989 Advanced Recording Technologies
1991 Incyte Genomics
1991 Sentir
1992 Silicon Microstructures
1993 Affymetrix
1993 Nanogen
1995 Aclara Biosciences
1995 Integrated Micromachines
1995 MicroScape
1996 Caliper
1996 Cepheid
1997 Microsensors
1998 Quantum Dot
1998 Zyomyx
1999 Symyx

插图3-2 位于加州的部分私人MEMS公司

欧洲和日本的公司十多年后开始效仿美国，如英国的Druck公司在20世纪80年代中期开始研发Greenwood发明的微压力传感器［Greenwood，1984］。

Petersen在1982年发表了一篇影响深远的论文［Peterson，1982］，其中充分介绍了单晶硅优越的力学特性，对硅MEMS成为一个重要的学术研究方向起了重要的推动作用。随后MEMS的研究得到了各国政府的大量投入和学术界的追捧，到1994年，全世界有超过10000个科学家从事MEMS的研发［Middlehoek和Dauderstadt，1994］，但是这一阶段的研究局限于单个器件，而且工业界对此重视不够，因此，MEMS仍被许多人认为尚处于“技术寻找市场”阶段。寻找和开发最能发挥MEMS自身优势和特点的“杀手锏”应用成了MEMS界的首要任务，到20世纪末期，在信息（IT）和生物技术领域终于取得了突破。

3.3 硅晶体学

3.3.1 简介

常用的硅衬底为直径100mm（4in）、厚525μm或直径150mm（6in）、厚650μm的圆片。经常用于MEMS的双面抛光片，一般比标准厚度的衬底薄100μm左右（见图3-1，硅片

厚度425μm)。直径大于200mm和300mm的硅片目前主要应用于集成电路工业中，而对MEMS而言，尚不具有优势［Maluf，2000］。

3.3.2 密勒（Miller）指数

晶体中原子周期性的排列称为晶格，其中代表整个晶格结构周期性的单元叫做晶格的原胞，对每个原胞而言，基矢（a_1，a_2 和 a_3）的定义如下：如果原胞沿基矢方向平移整数个单位，得到的新原胞与原来的等价。图3-2是一个简单的立方晶体原胞，$a_1=a_2=a_3$，晶向夹角 $\alpha=\beta=\gamma=90°$，其中，a 为晶格常数。

为区分不同的面和方向，常常使用一组称为密勒指数整数 h、k 和 l 作为标识。平面的密勒指数的求法是：取晶面与各轴的截距并把它们表示为基矢 a_1、a_2、a_3 的倍数，再取这三个整数的倒数；为得到整数，在这三个倒数上同乘以它们的最小公分母，得到的一组数字记为（hkl）。之所以取截距的倒数，是因为这样可以避免用无穷大（∞）来标识晶面。晶面常用圆括号和大括号来标识。晶格中的方向可以表示为一个由基矢乘以不同系数组成的矢量。某个晶向的密勒指数的确定原则是：平移晶向直线，使之通过立方原胞的原点，求出原胞的其他顶点的归一化的坐标。例如，图3-2中立方晶格的体对角线为1a，1a 和1a，或沿［111］晶向。由于晶格的对称性，晶向［100］，［010］和［001］是完全等价的，统称这些等效的晶向为<100>，晶向用中括号和尖括号表示。与晶轴间的关系类似的一类、一组或者一族晶面——例如，晶面（001）、（100）、（010）、(001)、(100)和（010）都是等效的，都记为{100}晶面。图3-3展示了{100}晶面族的某些晶面。

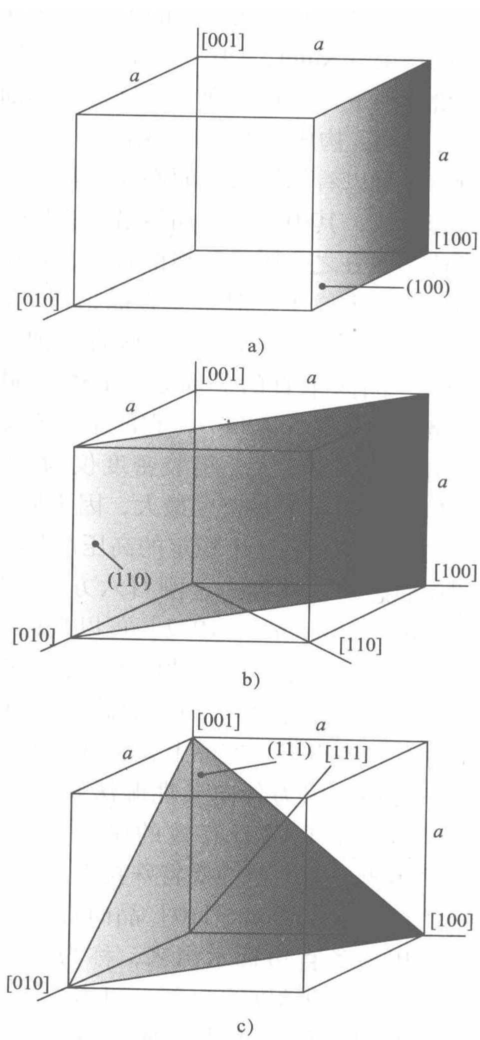


图3-2 立方晶格密勒指数：晶面和晶向
a）阴影面为（100） b）阴影面为（110）
c）阴影面为（111）

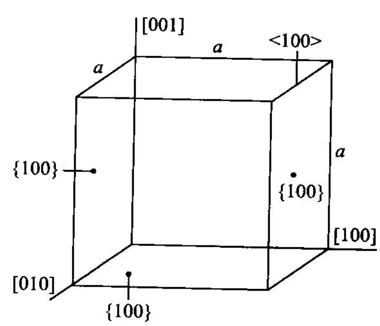


图3-3 {100}晶面族的某些晶面的密勒指数

3.3.3 硅的晶体结构

单晶硅是具有共价键的金刚石立方结构，与碳具有相同的原子排列，属于一般的闪锌矿型结构类［Kittel，1976］。硅原子的四个共价键形成一个正四面体，这些正四面体重复排列，构成金刚石立方结构，如图3-4所示，可以看作是两个面心立方晶格相互嵌套而成，其中一个子晶格沿立方体对角线移动四分之一体对角线的长度，每个单胞包含两个原子。对于立方晶格，［*hkl*］晶向与（*hkl*）晶面相互垂直，即，与［100］晶向垂直的晶面是（100）。硅的晶格常数 *a* 是5.4309Å，它的金刚石立方晶格结构空隙很大，组装密度仅为34%，而规则面心立方晶格的堆积密度是74%。硅的{111}面原子堆积密度最大，因为原子的排列取向使得该面下方有三个键。除金刚石立方结构外，硅还有几个稳定的高压晶相［Hu 等人，1986］和一个由应力引入的类纤锌矿结构的亚稳态相，被称为金刚石六方硅，后者在离子注入［Tan 等人，1981］和热压后［Eremenko 和 Nikitenko，1972］可以观察到。

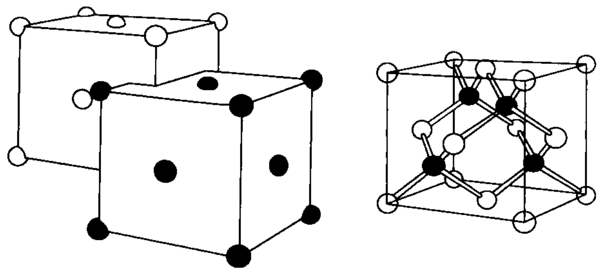


图3-4 金刚石类的晶格是两个面心立方晶胞套构而成，硅的四个共价键形成正四面体

指定晶向是选购硅片的第一步。集成电路工业中最常用的晶向是［100］和［111］；在MEMS中经常使用［110］的硅片，［110］晶向的硅片破碎或裂开后的断面形状比其他晶向的硅片整齐得多。实际上，（100）面是惟一能以恰好垂直的边沿解理的主晶面。［111］硅片不常用，因为各向异性湿法腐蚀剂难以对它进行有效的腐蚀，除非用激光辅助刻蚀等特殊技术。在［100］硅片上，［110］晶向常常会用一条直边标示出来，称为定位边，它的精度约为3°。［110］硅片上的定位边因生产商而异，但一般都平行于［111］晶向。定位边有助于硅片取向的确定和在片盒或加工设备中的定位（大的主平边），同时也有助于区分晶向和导电类型（较小的次平边）。图3-5指出了［111］和［100］硅片上的主次平边。

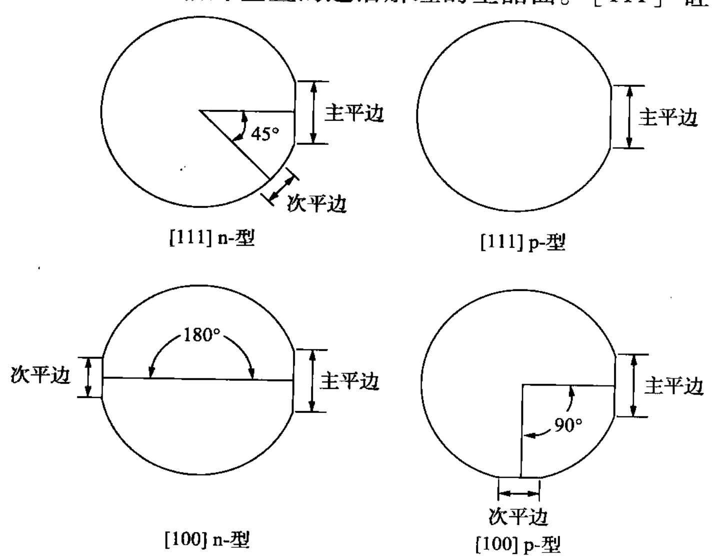


图3-5 硅片的主、次晶向

3.3.4 硅晶格中主要晶面间的几何关系

3.3.4.1 简介

为了理解和掌握单晶硅各向异性腐蚀形成的各种三维形状以及凸角补偿技术，首先要了

解硅晶格中不同晶面间一些比较重要的几何关系。下面只讨论常用的（100）或（110）硅片。首先，与其他的晶面相比，碱性的各向异性腐蚀剂对原子堆积密度最高的（111）面没有腐蚀作用，因此，假设腐蚀时间足够长，单晶硅上由其他面围成的图形都会被腐蚀掉，而深坑的边界最终会转变为｛111｝面。腐蚀中最早出现的晶面类型与掩膜图形的几何形状和方向有关。

通过矢量代数学可以证明：｛100｝面和｛110｝面之间的夹角是45°，｛100｝面和｛111｝面的夹角是54.74°，同样地，｛111｝面和｛110面｝可以形成35.26°、90°、或144.74°的夹角。

3.3.4.2 ［100］晶向的硅

图3-6给出了硅晶格中的单个晶胞以及［100］硅片相对于这个晶胞的正确取向［Peeters，1994］。不被刻蚀的｛111｝晶面族与｛100｝晶面族（如硅片表面）的交截线沿<110>方向相互垂直。如果掩膜的开口（如长方形或正方形）与主定位边严格对准（即［110］方向），那么从腐蚀一开始就只有｛111｝晶面系成为侧壁，因此与凹进去的图形的角度是可以预测的，在实际加工中常根据这一特点来设计掩膜。

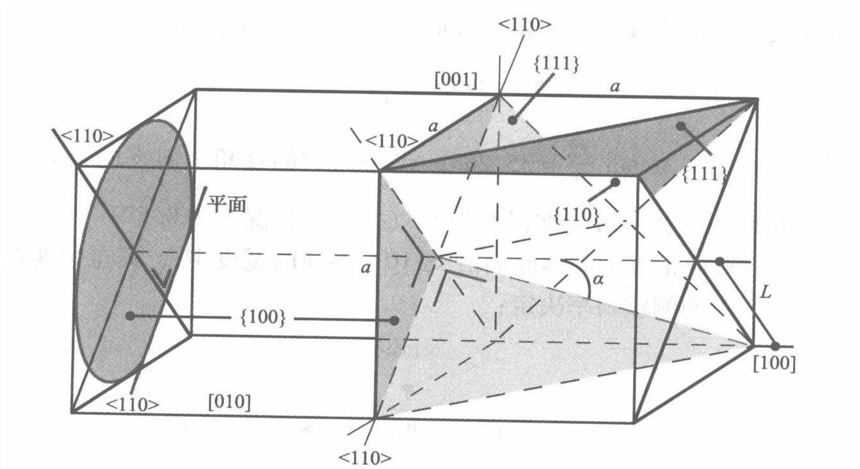


图3-6　（100）硅片及单位立方体和相关晶面

在腐蚀过程中，正四棱台（正方形掩膜）或四棱台（长方形掩膜）加深但宽度不变（如图3-7所示），其边界沿<110>方向，棱是<211>方向，侧壁是｛111｝面，底部与硅片表面平行，是（100）面。继续加长腐蚀时间，｛111｝晶面向下延伸至两个面相交，（100）面消失，腐蚀得到一个倒金字塔型的坑（正方形掩膜）或V型槽（长方形掩膜），如图3-7b）所示。另外，从该图可以看出，由于二氧化硅掩膜图形开口与［100］晶向精确对准，所以没有发生钻蚀现象；如果不能精确对准的话，腐蚀也仍然会得到倒金字塔型的深坑，但掩膜会被钻蚀。对于一个任意开口形状和方向的掩膜，例如圆，给以足够长的腐蚀时间，在｛100｝硅片上各向异性腐蚀出来的是一个底面与圆形掩膜开口完全外切的倒金字塔形［Peeters，1994］；若过腐蚀时间足够长，掩膜开口中的凸角（>180°）会被腐蚀剂完全钻蚀。这就是腐蚀中常提到的凸角补偿现象，一般来说是不利的，比如希望刻蚀出一个平台却出现了凹坑，但也可以被用来制作悬臂梁和桥台。后面会有章节专门介绍凸角补偿，即通

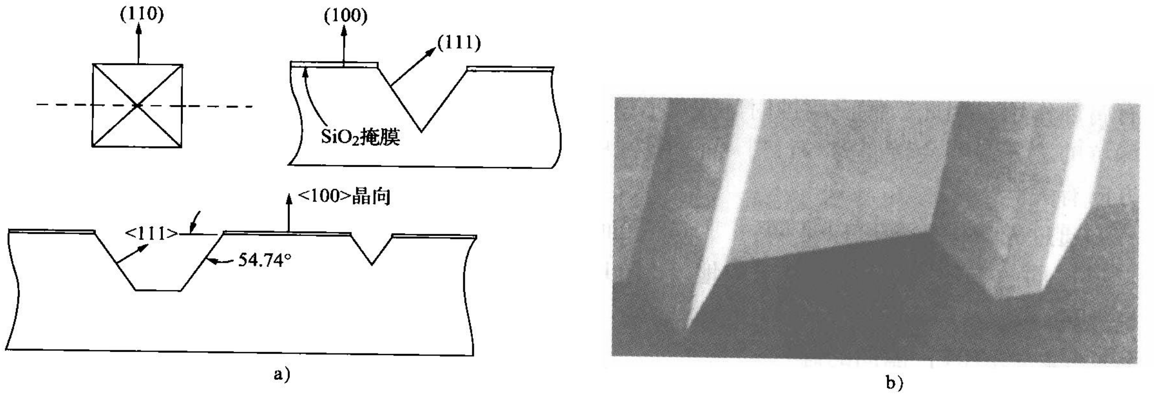


图 3-7 (100) 硅片各向异性腐蚀图形

a) 正方形掩膜(示意图) b) 长方形掩膜(实际得到的 V 型槽和 U 型槽的扫描电子显微镜图)

过巧妙的版图设计来补偿角的削切。

在与硅片表面和定位边垂直的截面上,侧壁的斜率可以通过图 3-6 中(111)侧壁和(110)截面的相交线偏离法线方向的角度来描述,可用式 3-1 计算:

$$\tan\alpha = \frac{L}{a} \tag{3-1}$$

其中,$L = a \times \frac{\sqrt{2}}{2}$,或 $\alpha = \arctan\frac{\sqrt{2}}{2} = 35.26°$,或 54.74°的补角。斜率的公差由硅片表面与(100)面的对准精度决定,一般对准误差为 1°(最好的情况下为 0.5°)。

图 3-8 中,长方形或正方形腔体底面沿 <110> 方向的宽度 W_o,完全由腐蚀的深度、掩膜开口的宽度和上式中的侧壁斜率决定:

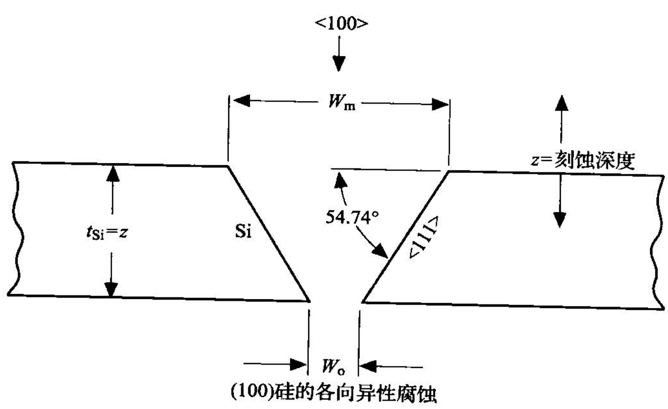


图 3-8 腐蚀的腔体底面宽度与掩膜开口宽度的关系

$$W_o = W_m - 2\cot(54.74°)z$$

或

$$W_o = W_m - \sqrt{2}z \tag{3-2}$$

腐蚀自停止发生在{111}面侧壁的交点处,掩膜开口越大,深坑的{111}面侧壁相交的点就越深,其深度约为掩膜开口的 0.7 倍。若二氧化硅掩膜开口足够大,$W_m > 849\mu m$

（对于一个典型 6in 硅片，其厚度 $t_{Si}=z=600\mu m$），{111} 面就不会相交，此时，腐蚀就会穿透硅片，形成一个小的喷嘴或者通孔（插图3-3）。但是，要在硅片腐蚀出高密度分布的通孔阵列，硅片必须非常薄。

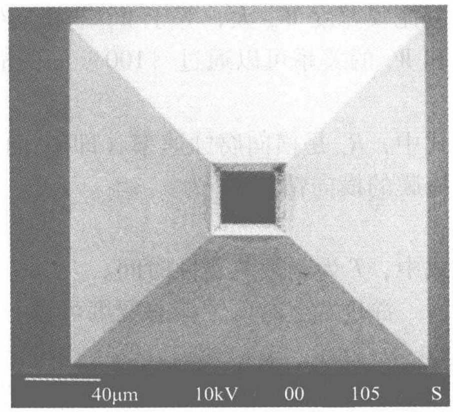


插图 3-3 穿透硅片的腐蚀通孔

凹角的形状由相交的晶面决定，角半径基本为零。这要求硅片的尺寸控制非常精确，但同时会导致较大的应力集中，其影响可以通过有限元分析来研究。

希望得到垂直侧壁而不是 54.74°侧壁，则可用 [100] 晶向的硅片，见图 3-9。有些 {100} 面垂直硅片表面，且与硅片表面相交于 <100> 晶向，与硅片定位面形成 45°角（即 <110> 晶向）。因此，只要把掩膜开口与这些 <100> 晶向对准，由于 {110} 面刻蚀速率比 {100} 面快，所以从腐蚀一开始就会把 {100} 面定义为侧壁，此时，底面和侧壁都是由 {100} 晶面系中的面组成，侧向钻蚀和垂直方向刻蚀速率相等，所以，矩形槽的边界都是刻蚀速率较慢的 {100} 面，就形成了如图 3-10 所示的垂直侧壁。

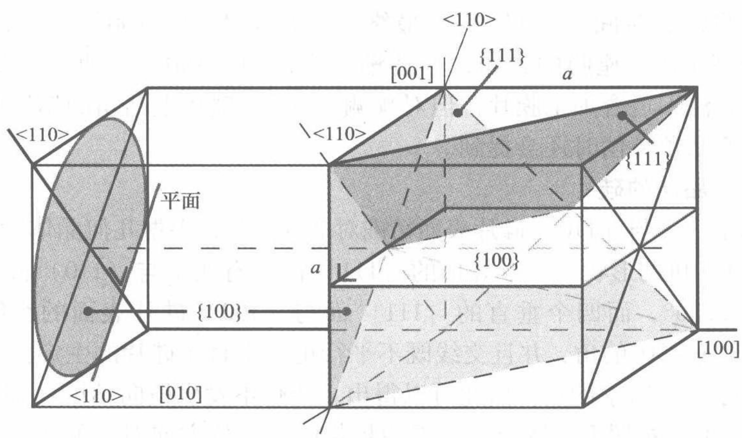


图 3-9 沿 [100] 方向的掩膜图形在 [100] 硅片上可得到垂直侧壁

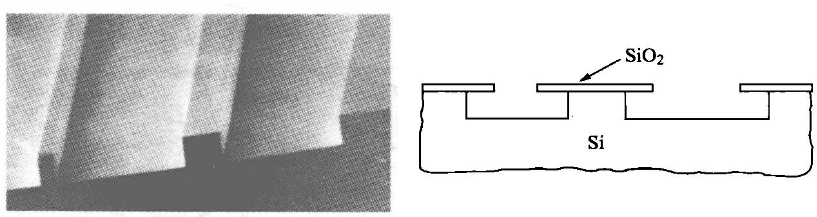


图 3-10 （100）硅片上的垂直侧壁

由于腐蚀出的沟道的顶部比底部浸在腐蚀液中的时间长，有人可能会误认为图 3-10 中槽的上端比下端宽。但实际上，Peeters 的推导证明侧壁是完全垂直的 [Peeters，1994]。假设掩膜开口的宽度是 W_m，在硅片中腐蚀一定深度 z 后，接下来进行的腐蚀掩膜开口宽度不再是 W_m，前面腐蚀形成的 {100} 面侧壁与底面的相交形成新的掩膜开口，它的宽度比光

刻掩膜宽度 W_m 大，等于 W_m 与横向钻蚀宽度的和，假设深度为 z 的实际掩膜宽度为 W_z，W_m 和 W_z 的关系可以通过 {100} 面的横向腐蚀速率和深度为 z 的面被腐蚀的时间给出：

$$W_z = W_m + 2R_{xy}\Delta t_z \tag{3-3}$$

式中，R_{xy}是横向腐蚀速率（即 xy 面的刻蚀速率）；Δt_z 是腐蚀时间。开口宽度为 W_z 的实际掩膜的横向钻蚀 U_z 为：

$$U_z = TR_{xy} - R_{xy}\Delta t \tag{3-4}$$

式中，T 为刻蚀总腐蚀时间。

深度为 z 的刻蚀槽总宽度可进一步表示为 W_m 和横向钻蚀宽度两倍的和：

$$W_{tot} = W_z + 2U_z = W_m + 2TR_{xy} \tag{3-5}$$

因为，T 可以写为深度 z 与垂直刻蚀速率 R_z 的商，式（3-5）又可表示为：

$$W_{tot} = W_m + 2z(R_{xy}/R_z)$$

又由于 $R_{xy} = R_z$，

$$W_{tot} = W_m + 2z \tag{3-6}$$

因此，刻蚀凹槽的宽度等于光刻掩膜宽度刻蚀深度的两倍的和。可见，无论腐蚀深度多大，侧壁都会保持垂直，也就是说，这与深度无关。

对于足够长的腐蚀时间，{111} 面最终会取代垂直的 {100} 面。这些向内倾斜的 {111} 面首先出现于矩形掩膜的顶角，并逐渐变大，而 {100} 垂直侧壁逐渐变小直至消失。因此，这种方法不适合加工膜片，但对预测 [100] 硅片上凸角的钻蚀却很有效。这部分内容在后面讨论凸角补偿时还会提到。

3.3.4.3 [110] 晶向的硅

图 3-11 展示了一个与 [110] 硅片表面精确对准的晶胞，根据几何晶体学知识，我们可以预测各向异性腐蚀凹坑的形状。八个等价的 {111} 面中有四个与（110）硅片表面垂直，另外四个与表面成 35.26°，而四个垂直的 {111} 面与（100）硅片表面的交线相互垂直，在（110）面形成一个 $\gamma + 90°$的角，并且交线既不平行也不垂直于硅片的主定位方向（[110]），而是与该晶向形成 δ 或 $\delta + \gamma$ 的角。由此可以得出，要想不发生横向钻蚀（即得到的图形的侧壁都是 {111} 面的），掩膜开口图形一定不能是与硅片定位方向对准的矩形，而必须是与之成 $\gamma - 90°$或 δ 的平行四边形。角 γ 和 δ 可以通过先计算 β 而得到 [Peeters，1994]。

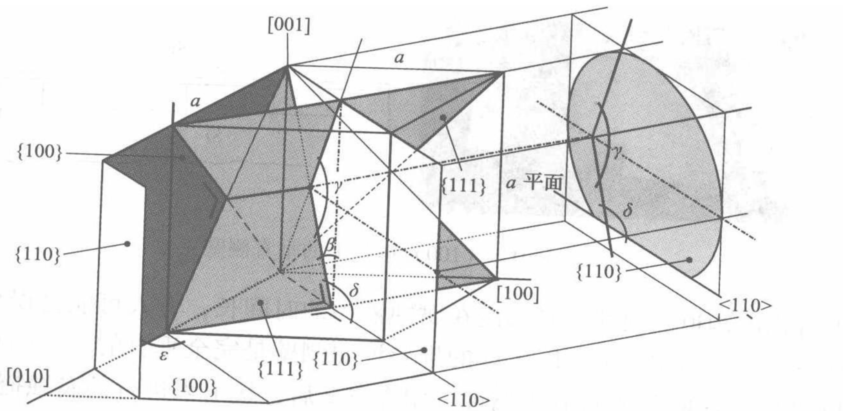


图 3-11 （110）硅片及单位立方体和相关晶面，硅片定位方向为 <110> 晶向

$$\tan\beta = \frac{\frac{1}{2}a\frac{\sqrt{2}}{2}}{\frac{a}{2}} = \frac{\sqrt{2}}{2} \tag{3-7}$$

由 β 可以得到其他的相关角：

$$\begin{aligned}\gamma &= 180° - 2\beta = 180° - 2\arctan\left(\frac{\sqrt{2}}{2}\right) = 109.47° \\ \delta &= 90° + \beta = 90° + \arctan\left(\frac{\sqrt{2}}{2}\right) = 125.26° \\ \varphi &= 270° - \delta = 144.74°\end{aligned} \tag{3-8}$$

平行四边形大的内角 γ 是 109.47°，小的内角为 70.5°。［110］硅片上刻蚀的深槽边界会呈现复杂的多边形，其六个｛111｝侧壁中四个是垂直的，两个是倾斜的（见插图3-4）。如图 3-12 所示，腐蚀槽的底面首先是由｛110｝面或｛100｝面组成，或由两者共同组成，这与腐蚀时间的长短有关。若腐蚀时间较短，则主要看到的是水平的｛110｝底面（插图 3-4）。由于｛110｝面腐蚀速率比｛100｝面略快，水平的｛110｝底面越来越小，就会得到一个由｛100｝面围成的 V 型槽。图 3-12 中顶角 ε 等于45°，是｛100｝面和｛110｝底面的交线围成的夹角。经过更长的腐蚀时间后，浅的｛111｝面形成底面，最终使腐蚀停止。对于［110］腐蚀，若给于足够长的腐蚀时间，任意形状的掩膜开口都会变为具有特定方向和斜度的平行四边形。［100］晶向和［110］晶向的硅片的另一个不同点是，在［110］硅片上，在微桥图形下可以刻蚀

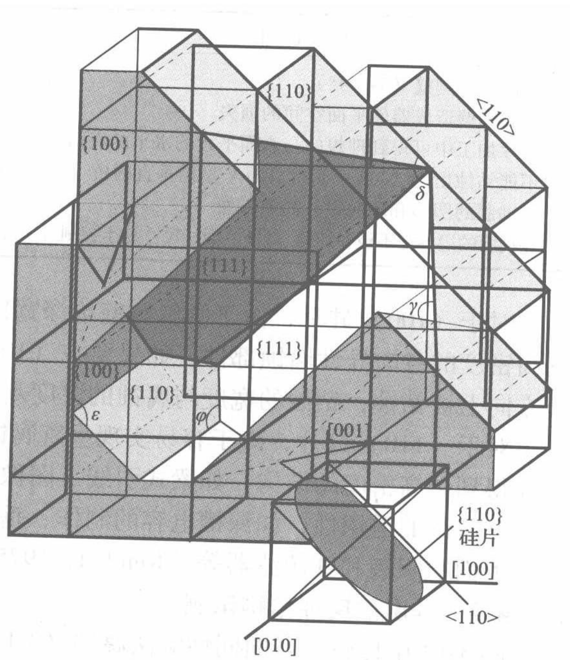


图 3-12 （110）硅片及晶格中各向异性刻蚀的凹坑。（γ = 109.47°、δ = 125.26°、φ = 144.74°、ε = 45°）

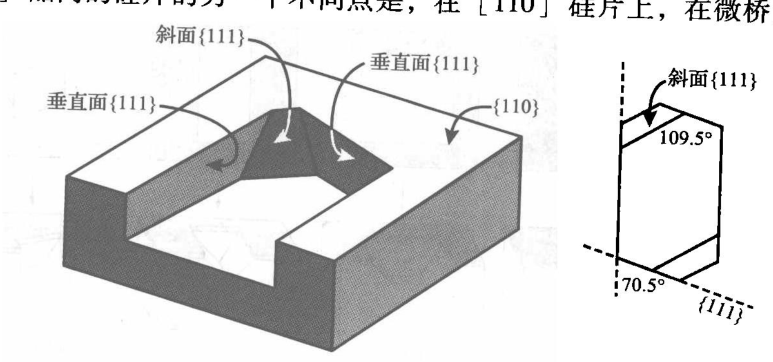


插图 3-4 ｛110｝硅片上刻蚀的深槽边界会呈现复杂的多边形，其六个｛111｝侧壁中四个是垂直的，两个是倾斜的。

出一个与之成 90°的、由｛111｝面组成的 V 型浅槽。为在（100）面上钻蚀出桥状图形，桥是不能与 V 型槽垂直的，必然具有略微偏离法向的走向。

3.3.4.4 ［100］晶向和［110］晶向硅片之间的选择

表 3-1 中比较了［100］硅片和［110］硅片上腐蚀出的图形的一些主要特点，可以帮助我们选择适合具体 MEMS 器件要求的硅片晶向。从表中可以明显地看出，［100］硅片是膜片类 MEMS 传感器的首选。然而，要充分了解 MEMS 加工的可能实现的形状，就必须理解与［110］硅片相关的各种几何问题，同时理解凸角补偿的原理也很有帮助。此外，带介质隔离的所有加工过程都需要把硅分成不连续的区域。

表 3-1 硅片类型的选择

［100］晶向	［110］晶向
向内倾斜侧壁（54.74°）	垂直｛111｝侧壁
倾斜侧壁造成器件平面空间的损失	可以得到高深宽比的细槽
膜片加工中可得到理想的与表面平行的水平的底面	腔体底面包含多个面（｛110｝和｛100｝面），薄膜质量差
不能钻蚀出与（111）面组成的 V 型槽垂直的桥	能钻蚀与（111）面组成的 V 型槽垂直的桥
振动膜的图形和取向设计简单方便	振动膜的图形和取向的选择很少，设计比较困难
振动膜的边界是不被腐蚀的｛111｝面，尺寸易于控制	振动膜的尺寸难以控制（<100>边界不能由非刻蚀面确定）

对于（100）硅片，由于倾斜侧壁给深宽比带来的限制，所以要求非常薄的硅片才能得到高密度的各向异性腐蚀部件；如果要在（100）硅片上实现垂直侧墙的腐蚀，掩膜会在各个方向上被钻蚀，钻蚀的宽度与腐蚀的厚度基本相等。

对于（110）硅片，由于容易实现垂直腐蚀，因此极大地降低了对腐蚀的要求，可以方便地得到更高密度的结构，如梁式引线、图像传感器。Kendall 很久之前就预测了（110）硅片具有广泛的适用性，如深槽电容的制作、垂直多结太阳能电池、衍射光栅、红外干涉滤波器、大面积阴极和细菌滤器等［Kendall，1975，1979］。

3.3.4.5 硅湿法腐蚀结构示例

图 3-13 中比较了各向同性湿法腐蚀（3-13A）和各向异性湿法腐蚀（3-13B～3-13E）的例子。在各向异性腐蚀的例子中，在［100］硅片的二氧化硅掩膜上定义出正方形（B 和 C）和长方形（D）的图形，其边沿与 <110> 方向对准。要得到与掩膜形状完全相同的刻蚀槽，且不发生横向钻蚀，正方形开口需与（100）硅片表面的［110］方向精确对准（误

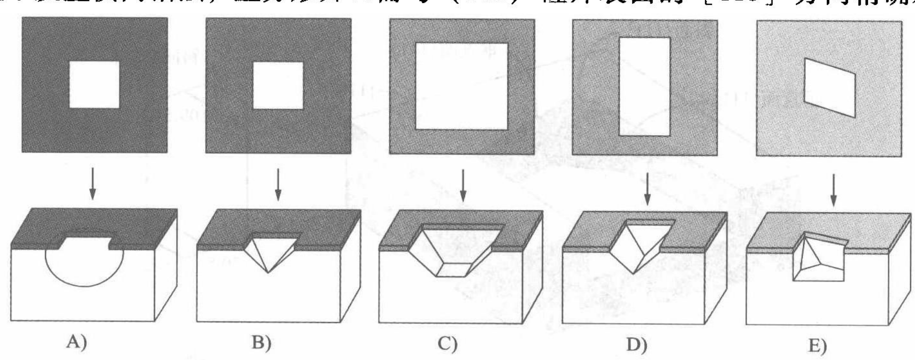


图 3-13 ［100］和［110］硅片上的各向同性和各向异性腐蚀图形

A）各向同性腐蚀，［100］硅片 B）～D）各向异性腐蚀，［100］硅片 E）各向异性腐蚀，［110］硅片

差为1°~2°)。大多数的[100]硅片都有一个平行于晶体中的[110]方向的主定位平边，因此只需进行粗略的掩膜对准即可（见图3-5)。正方形图形的刻蚀结果是由{111}侧壁（与表面成54.74°）和（100）底面围成的坑。

我们知道，深坑底面上孔的尺寸由式（3-2）给出。正方形掩膜图形开口越大，坑的{111}侧壁的交点越深。若二氧化硅掩膜的开口足够大，即 $W_m > \sqrt{2}z$（6in硅片的典型厚度 z 是600μm，也就是说 W_m >849μm)，{111}面就不会相交。在这种特殊的情况下，腐蚀坑一直加深，最终穿透硅片，在下表面上腐蚀出一个小正方形开口。如图3-13B~3-13D所示，由于二氧化硅掩膜开口与[110]方向精确对准，没有横向钻蚀现象发生。图3-13A是各向同性腐蚀的例子（酸性腐蚀液)。如果对准发生了偏离，各向异性腐蚀也形成倒金字塔型的坑，但掩膜会被严重钻蚀。将<100>硅片上长方形图形与<110>方向对准，根据二氧化硅掩膜开口宽度的不同，腐蚀可得到长条的V型槽或倾斜的切口（如图3-13D和插图3-5所示)。

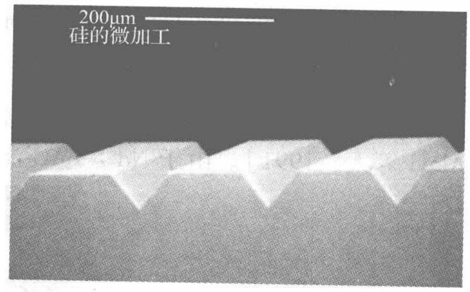


插图3-5

[110]硅片上用完全对准的掩膜得到的是四个垂直侧壁和两个倾斜侧壁的槽（见图3-13E和图3-14A)。若稍微有偏差，会导致所有的侧壁都倾斜（见图3-14B)。在倾斜的{111}底面出现前，槽由四个垂直的（111）面和一个水平的（110）底面组成（见图3-14C和插图3-4)；其后{110}底面和{100}底面相互竞争。当倾斜的{111}面在槽底相交时，腐蚀自停止发生（图3-14D)。在[110]硅片上很容易腐蚀窄长的深槽（见图3-15)，但要腐蚀一个又短又窄的深槽却是不可能的，因为槽的窄向很快就被与表面成35.26°的慢腐蚀面（{111}面）限制，导致腐蚀结束。例如，上表面长为1mm的槽，在腐蚀深度达到0.289mm时停止，即最大深度 $z_{max} = L/(2\sqrt{3})$。对于非常长的凹槽，与凹槽的槽状部分相比，倾斜端面离自停止交点很远，在实际情况下可以将端点效应忽略。Tuckerman和Pease利用这样的槽沟作为集成电路的液冷鳍片[Tuckerman和Pease，1981]。

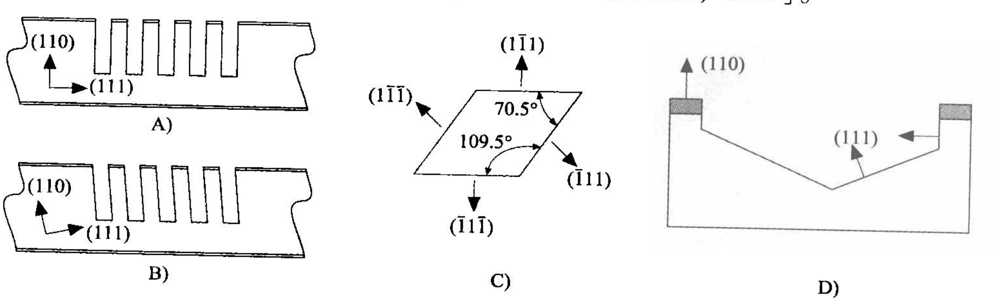


图3-14 [110]硅片的各向异性腐蚀

A)（110）硅片表面上精确对位的密集槽 B)[110]硅片上对位有偏差的密集槽
C)（110）硅片上{111}面定位的俯视图 D）倾斜的（111）面最终形成刻蚀腔的底面

激光可以熔化或“破坏”较浅的{111}表面，使得在[110]晶向的硅片上蚀刻垂直侧壁的通孔成为可能，如图3-16所示[Schumacher等人，1994；Barth等人，1985；Seidel和Csepregi，1988]，硅片吸收的Nd：YAG激光束能量造成局部熔化或蒸发，使腐蚀剂能蚀

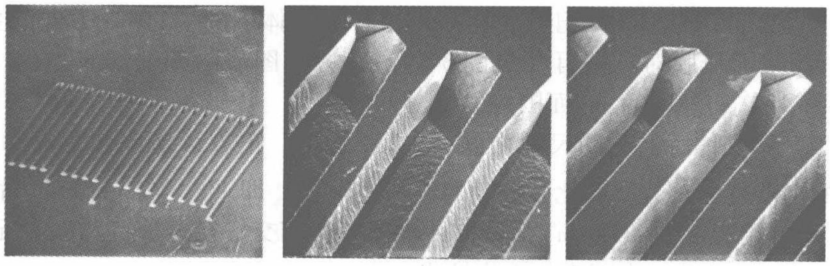


图3-15　<110>硅片上有助于掩膜对准的U型槽测试图形；与凹槽对准后得到最理想的垂直长壁

刻激光行进的直线路线上的｛111｝面。腐蚀一直进行到出现完好的（111）面为止。图3-16C给出了一些有可能实现的结果，包括部分封闭的微流道［Schumacher等人，1994；Alavi等人，1991］。由于Nd：YAG激光的光子能量为1.17eV，恰好高于硅的带隙能量，非

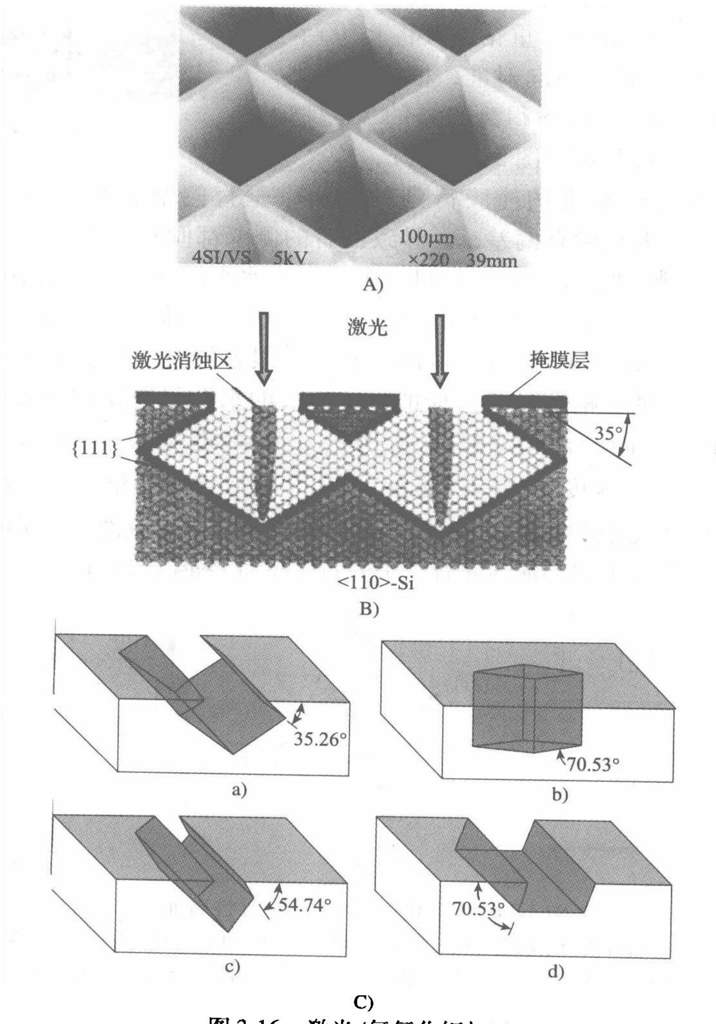


图3-16　激光/氢氧化钾加工

A）先激光破坏后KOH腐蚀的（110）硅片上的孔。孔的侧壁是两组成70°角的（111）面。（111）面与表面成35.26°，限制了孔的腐蚀深度，但激光破坏使腐蚀能够穿通整个硅片厚度　B）激光破坏后，视距内的（111）面被破坏，刻蚀达到完好的（111）停止　C）一些激光破坏可能形成的图形

常适合于硅的微加工技术。激光加工过程的细节可以参考［Alavi 等人，1991，1992］。

硅片的定位及其重要，尤其是利用横向钻蚀来加工表面结构时，如图 3-17A 所示微桥的形成。若用（100）面，不能腐蚀出横跨 V 型槽的桥，而是得到两个独立的、被削顶的 V 型槽，两者之间形成梯台结构。为形成悬挂桥，V 型槽必须偏离［110］方向。而采用（110）硅片就能够用横向钻蚀的方法加工出垂直横跨 V 型槽的微桥，凸角会被刻蚀剂钻蚀，形成悬臂梁，如图 3-17B 所示，钻蚀形成的跳板形成在凸角处。

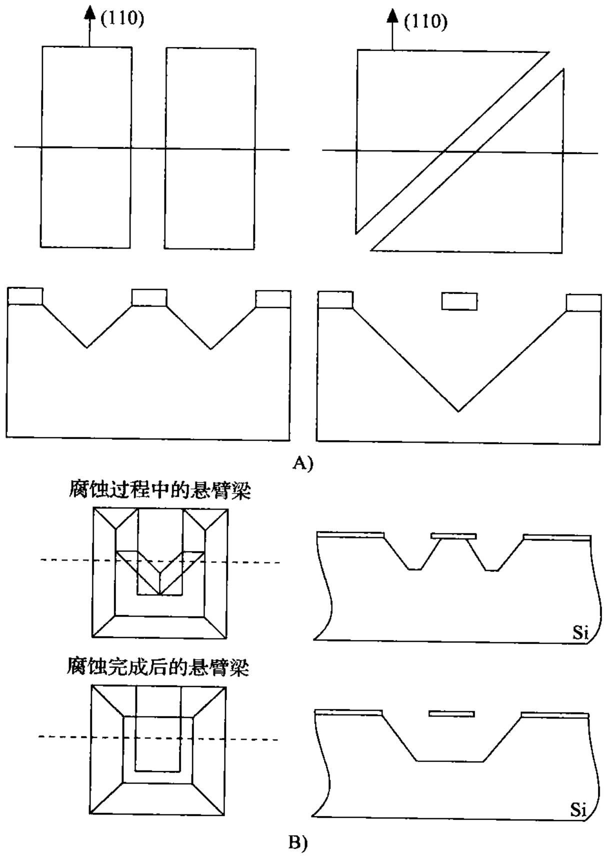


图 3-17 怎样制作

A）［100］硅片上悬挂桥 B）［110］硅片上的跳板

3.4 硅衬底

对于很多 MEMS 器件而言，单晶硅是良好的衬底材料，因为它具有内在的机械稳定性，而且可以实现传感器与电子元件的集成。但是，对于化学传感器而言，除了少数情况外，硅只能作为衬底材料。

表 3-2 给出了几种衬底材料在成本、金属镀膜以及加工特性等方面的比较。其中陶瓷和玻璃衬底是最难实现机械加工的，而塑料衬底则不容易镀上金属膜。虽然，在这些材料中硅是单位面积成本最高的，但是它最容易实现大批量的小特征尺寸加工。由于硅表面非常平整，成本相对较低，而且相应的涂层工艺已经成熟，因此无论有无钝化层，硅都常被用作衬

底。从薄膜方面看，硅的优势尤为突出，很多薄膜生长设备都是针对硅片的，而其他衬底则很难镀膜。另外，硅工艺在设计和制造上都比基于其他材料衬底具有更大的灵活性。除此之外，虽然初期设备投入大，但是这些设备的利用率高、工艺能力强，一旦开始生产第一代产品，后续的新产品开发只需改进掩膜版和工艺步骤即可，如果能够大批量生产，从长远来看，该工艺的成本还是比较低的。但是，一旦不能实现大批量生产或者不与电路集成，采用硅衬底的优势就消失了，相应的弊端也会显露出来。因此，放弃硅衬底既可能是成本的原因（如制造像葡萄糖传感器这类一次性的产品），也可能是技术的原因（例如所生产的是必须在导电液体中或者150℃以上工作的器件）。

表 3-2　衬底材料性能比较

衬底	成本	金属化	机械性
陶瓷	中等	一般	较差
塑料	低廉	较差	一般
硅	较高	较好	非常好
玻璃	较低	较好	较差

对于传感器来说，封装非常重要，以至于传感器的设计通常应该从封装设计入手而不是从传感器本身入手。因此，决定衬底选择的最重要的因素是器件的封装要求，如一个在绝缘衬底上的化学传感器封装总是比有导电边缘、需要予以钝化的硅器件要容易。鉴于此，便于封装的衬底是非常有优势的，这也是造成工业界中化学传感器的发展方向出现变化的一个重要原因，即从20世纪80年代早期的硅上集成转变为后来的陶瓷上的厚膜混合集成工艺。在美国，将化学传感器与集成电路集成的努力一直持续到20世纪80年代后期，后来通过商业化的、带有集成电路的离子敏场效应晶体管［ISFET］［Sandifer 和 Voycheck，1999］和 DNA 阵列［Heller 等人，2000］的成功推出而复苏。在欧洲和日本，以上尝试也从未被完全放弃［Madou，1994］。

硅与其他重要的衬底材料的机械和材料特性的比较见表3-6和表3-31。要确定硅是否适合于某种 MEMS 应用，至少要给出硅超越其他材料衬底的两个优点才行（除了可以在同一个衬底上集成电路这一点外）。例如，在 SOI（silicon on insulator，绝缘体上硅）工艺制作的扭转微镜（如图3-18所示），采用硅衬底有两个主要优点：良好的镜面和硅扭转梁的良好扭转特性。具备了这两个重要特性，硅就成为光开关用微镜阵列衬底的最佳选择。图3-18中的微镜可以用在线扫描仪等装置中。

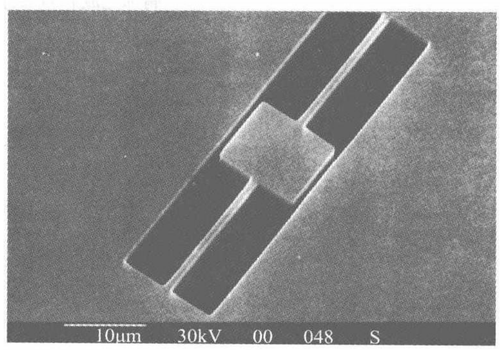


图 3-18　SOI 微镜

3.5　硅作为机械材料在 MEMS 中的应用

3.5.1　介绍

在 MEMS 传感器中，有效的结构元件将外部的机械信号（如力、压强、加速度等）转换为电信号（如电压、电流或频率等）输出。这里包括两个转换过程，首先是机械转换，指的

是将给定的外加负载集中到敏感元件，并使之最大化，所以敏感元件一般选择具有高深宽比的活动结构，如梁或薄膜。其次是机电转换，指的是机械量到电学量的变换，把敏感元件受到的载荷转换为电容、阻抗或电荷，再进一步转换为可测量的电压、频率或电流，电压信号的转换可以像压电传感器一样采用电荷放大器，也可以像压阻传感器一样采用单臂电桥。因此，研究和描述以上转换需要机械、机电和电学等模型，其中材料的弹性模量、结构的弹性系数等是机械建模的基本信息。下面将详细阐述硅作为 MEMS 传感器中的机械材料的主要特性。

3.5.2　应力-应变曲线和弹性模量

应力-应变曲线，即常说的弹性曲线，是研究材料特性的基本曲线，其中包含的材料参数有屈服强度、抗拉强度和蠕变等。图 3-19 中是几种材料的应力-应变曲线，当应变较小

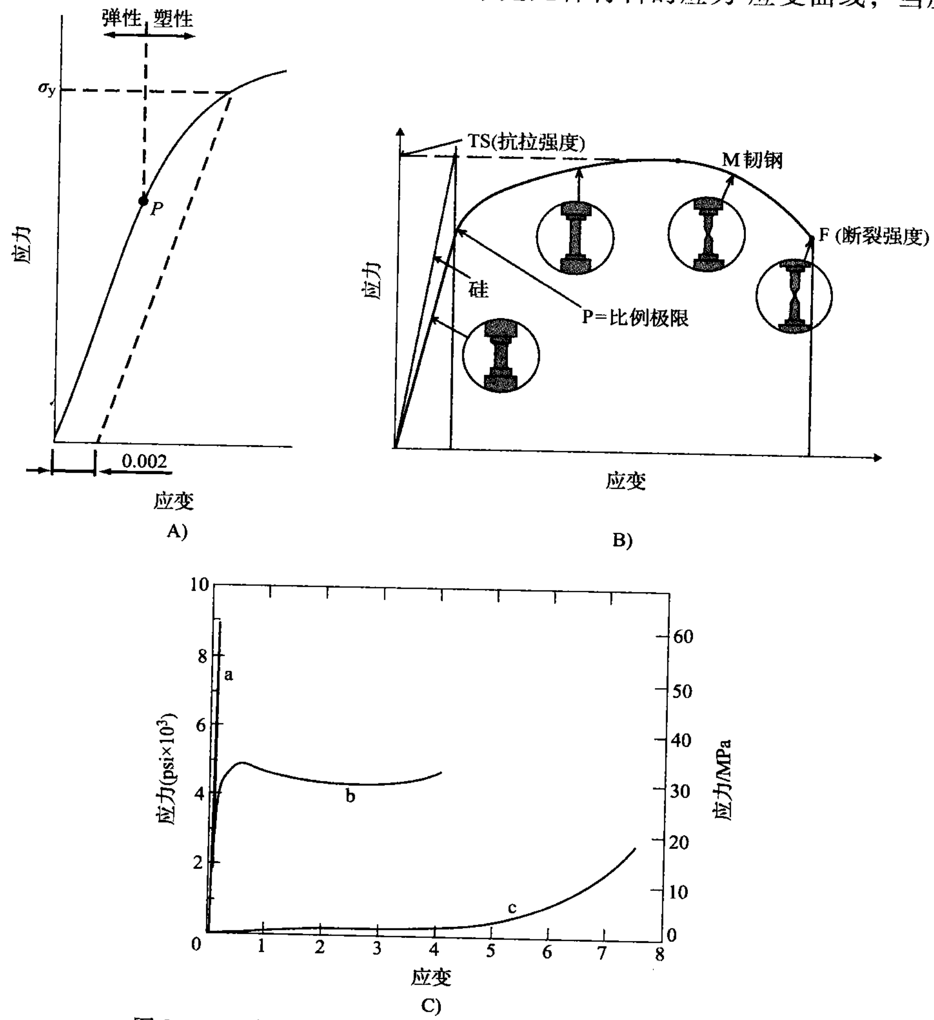


图 3-19　不同类型材料弹性和塑性变形的典型应力-应变特性

A）有比例极限 P 的典型材料的应力-应变曲线。其中用 0.002 的应变补偿方法表示屈服强度 σ_Y　B）硅和低碳钢的应力-应变曲线。其中材料的抗拉强度（TS）是曲线的最高点 M，断裂为 F 点，图中还标明了测试金属样品在各段的情况，像硅一样有大的弹性模量的材料有突然断裂点，而脆性材料根本没有塑性变形区域　C）脆性材料的应力-应变特性（曲线 a），弹性材料特性（曲线 b），强弹性聚合物材料（曲线 c）

时，曲线符合胡克定律，即弹性形变阶段，如图 3-19A 所示（一般指 $\varepsilon < 10^{-4}$），此时材料的应力（单位面积上的拉力，单位 N/m^2）随应变（单位长度形变，无量纲）成正比，其斜率是弹性系数 E（即弹性模量，单位 N/m^2）。不同材料的弹性模量差别很大，例如，镁 4.1×10^4MPa（$1Pa = 1N/m^2$）、钨 40.7×10^4MPa、镍铁合金 144GPa、混凝土 45GPa，铝约 70GPa，而橡胶类材料的弹性模量低至约 $10^{-3}\sim10^{-2}$GPa。硅是一种又硬又脆的材料，如图 3-19B 所示，其杨氏模量为 160GPa，此外，其弹性模量随着温度升高而减小。

对于各向同性材料，如不定形和多晶材料，单位面积上的轴向应力 σ_a 和轴向应变 ε_a 的关系为：

$$\sigma_a = E\varepsilon_a \tag{3-9}$$

其中，ε_a 是梁延长部分与原长度的比值 $(L_2 - L_1)/L_1$，无量纲。

弹性模量，也称为杨氏模量，可以看成是硬度或者是材料抗变形能力，弹性模量越大，材料越硬。张应力常导致侧向应变或收缩（泊松效应），ε_L 表示为 $(D_2 - D_1)/D_1$（即 $\Delta D/D_1$），其中 D_1 为梁初始直径，ΔD 为轴向应力下的直径变化量（见图 3-20）。泊松比为侧向应变与轴向应变之比：

$$\nu = -\frac{\varepsilon_L}{\varepsilon_a} \tag{3-10}$$

其中，负号表示材料的收缩。

对于大多数材料，泊松比 ν 在弹性区域内是常数，不同材料的泊松比只是在 0.25 ~ 0.35 这一范围内波动。金属的泊松比一般在 1/3 左右，如铝和铸钢分别为 0.34 和 0.28；陶瓷约为 0.25，聚合物为 0.4 ~ 0.5。在某些极端情况下，泊松比可以低至 0.1（某些混凝土），也可以高至 0.5（橡胶）。若在一个各向同性弹性材料上加载三维应力，x 方向的应变分量为延展和压缩的总和：

$$\varepsilon_x = \frac{1}{E}[\sigma_x - \nu(\sigma_y + \sigma_z)] \tag{3-11}$$

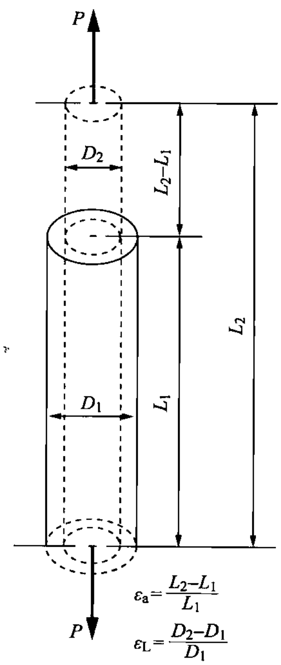


图 3-20　在轴向和或法向应力下的金属梁；法向应力不仅引起延展还引起侧向压缩

对于 y 向和 z 向有类似的结果。

分析机械结构时，我们不仅要考虑压应变和张应变，还必须考虑切应变。法向应力使结构延展与侧向应力使结构收缩都会伴随体积变化而变化，而切应力造成的体变形不会伴随体积变化而变化，但会造成切向形变。一维切应力 τ（N/m^2）造成一维切应变 γ，对于小应变，又可以用胡克定律描述：

$$\gamma = \frac{\tau}{G} \tag{3-12}$$

其中，G 是切变模量或者叫刚度系数。

针对三维的切应力对应三个这样的方程。对于各向同性材料只有两个独立的弹性系数，因为各向同性材料的刚度系数 G 可以由弹性模量和泊松比来决定：

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)} \tag{3-13}$$

对于各向异性的晶体材料，需要至少两个弹性系数，并且弹性系数随着对称性的减少而

增加。例如，体心立方结构的晶体需要三个弹性系数、六角晶体需要五个弹性系数，没有对称性的需要有21个弹性系数［Kittel，1976；Chou和Pagano，1967］。对于各向异性材料来说，应力和应变间的关系更加复杂并且在很大程度上依赖于与晶轴相关分量的空间定向。广义的胡克定律可以用以下两个方程描述：

$$\sigma_{ij}=E_{jikl}\cdot\varepsilon_{kl}\text{和}\varepsilon_{ij}=S_{jikl}\cdot\sigma_{kl} \tag{3-14}$$

其中，σ_{ij}和σ_{kl}是应力的二阶张量，单位是N/m^2；ε_{ij}和ε_{kl}是应变的二阶张量，无量纲；E_{jikl}为四阶刚性系数，单位为N/m^2，最多有$3\times3\times3\times3=81$个分量；$S_{jikl}$为四阶柔性系数，单位为$m^2/N$，最多有$3\times3\times3\times3=81$个分量。

式（3-14）中第一个表达式和式（3-9）相似，第二个表达式是应变随应力变化的表达式，是第一个公式的逆公式。式（3-14）中的张量可以由以下两个矩阵表示：

$$\sigma_m=\sum_{n=1}^{6}E_{mn}\varepsilon_n\text{ 和 }\varepsilon_m=\sum_{n=1}^{6}S_{mn}\sigma_n \tag{3-15}$$

其中，张量E_{jikl}和S_{jikl}的分量分别被矩阵E_{mn}和S_{mn}的元素取代。

按以下替代方式将下标ij简写为m、kl简写为n：

11→1、22→2、33→3、23和32→4、13和31→5、12和21→6、$E_{jikl}\to E_{mn}$、以及当m和$n=1$，2，3时，$S_{jikl}\to S_{mn}$；当m或$n=4$，5，6时，$2S_{jikl}\to S_{mn}$；当m和$n=4$，5，6时，$4S_{jikl}\to S_{mn}$；当m=1，2，3时，$\sigma_{ij}\to\sigma_m$、当$m=4$，5，6时，$\varepsilon_{ij}\to\varepsilon_m$。

用缩减后的下标，上式可以写为如式（3-16）的六个方程，包含36个弹性系数或者刚性系数E_{mn}；以及如式（3-17）的六个方程，包含36个S_{mn}柔性系数。

$$\sigma_x=E_{11}\varepsilon_x+E_{12}\varepsilon_y+E_{13}\varepsilon_z+E_{14}\gamma_{yz}+E_{15}\gamma_{zx}+E_{16}\gamma_{xy} \tag{3-16}$$

$$\varepsilon_x=S_{11}\sigma_x+S_{12}\sigma_y+S_{13}\sigma_z+S_{14}\tau_{yz}+S_{15}\tau_{zx}+S_{16}\tau_{xy} \tag{3-17}$$

由于E_{mn}和S_{mn}矩阵中的36个系数是对称的，即$E_{mn}=E_{nm}$，$S_{mn}=S_{nm}$，所以一种没有任何对称性的材料应该具有21个独立的系数或模量。对于对称晶体，这些系数还会减少，到各向同性材料时，只剩下E和ν两个独立模量。［100］轴向有应力矢量时，立方晶格的刚性系数矩阵和柔性系数矩阵分别为：

$$E_{mn}=\begin{bmatrix}E_{11}&E_{12}&E_{12}&0&0&0\\E_{12}&E_{11}&E_{12}&0&0&0\\E_{12}&E_{12}&E_{11}&0&0&0\\0&0&0&E_{44}&0&0\\0&0&0&0&E_{44}&0\\0&0&0&0&0&E_{44}\end{bmatrix}\quad S_{mn}=\begin{bmatrix}S_{11}&S_{12}&S_{12}&0&0&0\\S_{12}&S_{11}&S_{12}&0&0&0\\S_{12}&S_{12}&S_{11}&0&0&0\\0&0&0&S_{44}&0&0\\0&0&0&0&S_{44}&0\\0&0&0&0&0&S_{44}\end{bmatrix} \tag{3-18}$$

立方晶体中，三个独立弹性系数常选为E_{11}，E_{12}和E_{44}，并且S_{mn}可以由E_{mn}简单计算得到：

$$\text{弹性模量：}E=\frac{1}{S_{11}}$$

$$\text{泊松比：}\nu=-\frac{S_{12}}{S_{11}}$$

$$\text{切变模量：}G=\frac{1}{S_{44}}$$

对于像金属这样的各向同性材料，还有式（3-19）可以将刚性系数减少到两个：

$$E_{44} = \frac{E_{11} - E_{12}}{2} \tag{3-19}$$

各向异性系数 α 定义为：

$$\alpha = \frac{2E_{44}}{E_{11} - E_{12}} \tag{3-20}$$

各向同性晶体 $\alpha = 1$。对于各向异性晶体，各向异性的程度与 α 背离 1 的程度对应。单晶硅具有较弱的各向异性属性［Brantley，1973；Nikanorov 等，1972］，其各向异性系数 $\alpha = 1.57$；而具有强各向异性的晶体，其各向异性系数则大于 8。Brantley 提出了非零硅［100］晶向的刚性系数为 $E_{11} = E_{22} = E_{33} = 166 \times 10^9 \text{N/m}^2$，$E_{12} = E_{13} = E_{23} = 64 \times 10^9 \text{N/m}^2$ 和 $E_{44} = E_{55} = E_{66} = 80 \times 10^9 \text{N/m}^2$，正应力 σ、切应力 τ、正应变 ε 和切应变 γ 的关系为：

$$\begin{matrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \sigma_z \\ \tau_{xy} \\ \tau_{xz} \\ \tau_{yz} \end{matrix} = \left| \begin{matrix} 166\ (E_{11}) & 64\ (E_{12}) & 64\ (E_{12}) & 0 & 0 & 0 \\ 64\ (E_{12}) & 166\ (E_{11}) & 64\ (E_{12}) & 0 & 0 & 0 \\ 64\ (E_{12}) & 64\ (E_{12}) & 166\ (E_{11}) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 80\ (E_{44}) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 80\ (E_{44}) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 80\ (E_{44}) \end{matrix} \right| \times \begin{matrix} \varepsilon_x \\ \varepsilon_y \\ \varepsilon_z \\ \gamma_{xy} \\ \gamma_{xz} \\ \gamma_{yz} \end{matrix} \tag{3-21}$$

式（3-21）中，E_{mn}的值与弹性模量为 207GPa 的低碳钢的相仿。弹性系数的 30% 依赖于晶向，而注入量级和位错密度的影响较小。

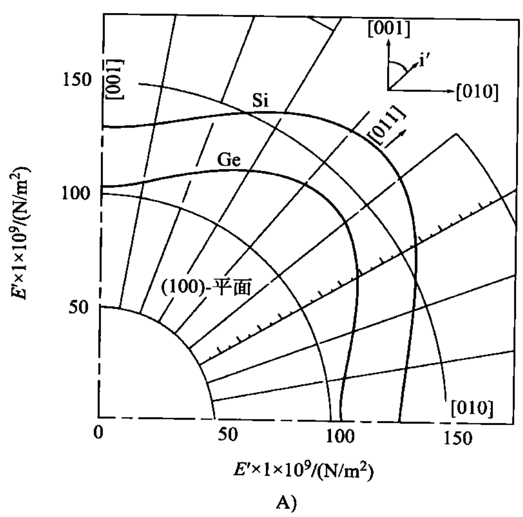
通过刚性系数可计算出柔性系数［Khazan，1994］，

$$S_{11} = 7.68 \times 10^{-12} \text{m}^2/\text{N}$$

$$S_{12} = -2.14 \times 10^{-12} \text{m}^2/\text{N}$$

$$S_{44} = 12.6 \times 10^{-12} \text{m}^2/\text{N}$$

图 3-21 是 Worthman（1965）给出的硅和锗不同晶向的弹性模量，其中 A）～D）是锗



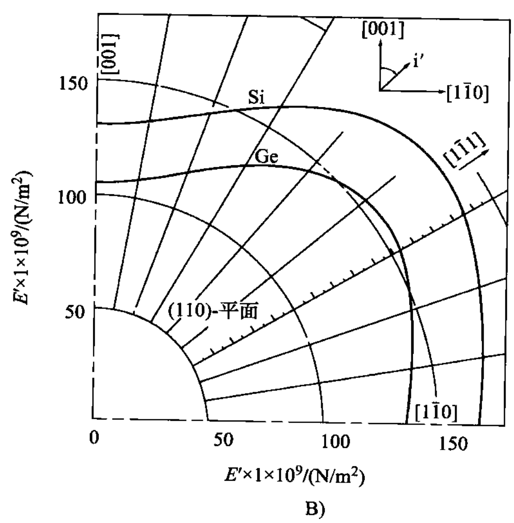


图 3-21　硅和锗的弹性模量

A）弹性模量在（100）面随晶向的变化　B）弹性模量在（110）面随晶向的变化

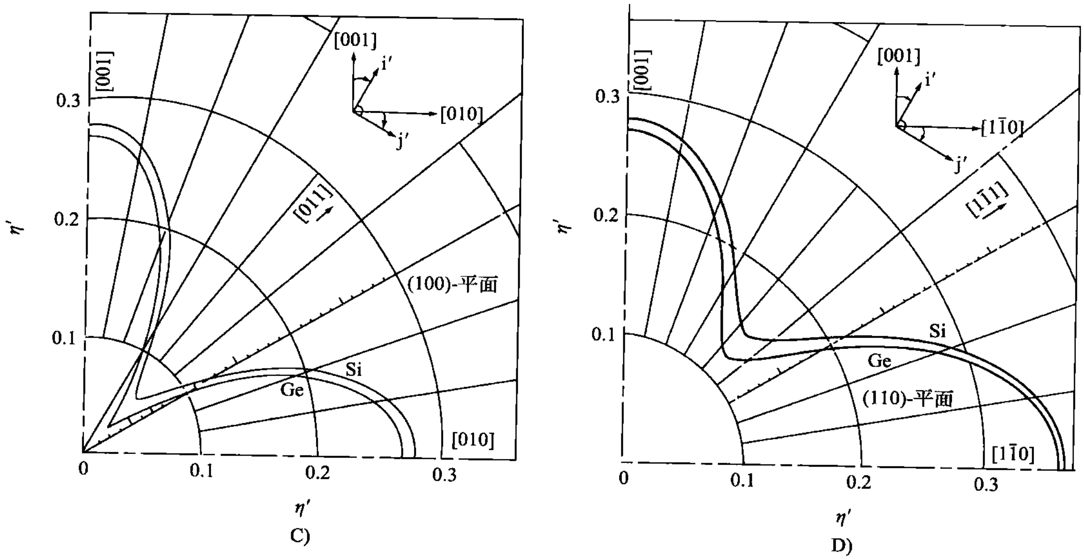


图 3-21　硅和锗的弹性模量（续）

C）泊松比在（100）面随晶向的变化　D）泊松比在（110）面随晶向的变化

和硅在（100）和（110）平面上 E 和 ν 与晶向的关系。计算发现，E、G 和 ν 在（111）面的任何方向上都是常数，换句话说，即所有（111）面都可以看成是各向同性材料。

Metzger 等在 1970 年提出了硅刚性系数仅随温度系数变化的关系，表 3-3 是分析的结果。表 3-4 是 Greenwood（1988）确定的硅的三个主要晶向的弹性模量和切变模量。

表 3-3　硅的刚性系数和刚性的温度系数

刚性系数/GPa（$GPa=10^9N/m^2$）	弹性模量的温度系数（$10^{-6}/K$）
$E_{11}=164.8\pm0.16$	−122
$E_{12}=63.5\pm0.3$	−162
$E_{44}=79.0\pm0.06$	−97

表 3-4　硅的三个主要晶向的弹性模量和切变模量

晶　向	弹性模量 E/GPa	切变模量 G/GPa	温度系数 $10^{-6}/K$
[100]	129.5	79.0	−63
[110]	168.0	61.7	−80
[111]	186.5	57.5	−46

3.5.3　硅的残余应力

虽然掺杂程度不同的硅的大多数属性都一样，如弹性模量，但是其残留应力和应力梯度却有很大差别。研究发现，浓硼掺杂的薄膜一般表现为张应力，但也有呈压应力的报道[Huff 和 Schmidt，1992；Maseeh 和 Senturia，1990]。从原子半径的角度来分析，重掺杂硅中大量替位的硼原子会使晶格收缩，产生张应力，而且会出现与掺杂浓度梯度相对应的应力

梯度，例如，释放的悬臂梁会因为存在应力梯度而翘起。Maseeh 等人（1990）是提出由于采用氧化层作为腐蚀掩膜，在此氧化层的压应力作用下，下方的 p^+ 硅会产生塑性变形，从而解释了浓硼掺杂的单晶硅内出现的压应力的现象。Ding 等人在 1991 年在有氮化层覆盖的 p^+ 硅膜上也发现同样的压应力情形，虽然 p^+ 型硅的平均应力的确是张应力，但是在重掺杂和氧化等高温工艺会产生明显的压应力以及与掺杂梯度相反的应力梯度。也有人认为，高温工艺在氧化层和硅的界面间形成了一个具有压应力的薄层，而此薄层并未被 HF 缓冲液腐蚀掉，由此造成了压应力，它会在再次氧化和 HF 腐蚀或者 KOH 腐蚀时去除。

3.5.4 屈服强度、抗拉强度、硬度和蠕变

当一种材料变形超过弹性极限，就会产生屈服或者塑性形变（这种形变是永久的、不可逆的）。屈服点，如图 3-19A 的 *P* 点，即应力-应变曲线开始偏离线性区的点，称为比例极限。低碳钢的弹性模量是 ±30000000psi，其弹性极限（弹性区域的最高应力）约 30000psi，因此，低碳钢在单轴向应力下的最大弹性应变约 0.001，据此可估算出要处理的应变的大小。按照惯例，绘出一条平行于应力-应变曲线的弹性段、在应变轴上偏移一定距离（一般为 0.002）的直线，取该直线与应力-应变曲线处在塑性区内且发生弯曲的交叉点，该交叉点所对应的应力则被定义为材料的屈服强度 σ_Y（如图 3-19A 所示）。屈服强度描述了材料抵御塑性变形的能力，范围可以从较软的铝材料的 35MPa（5000psi）一直到高强度的钢 1400MPa（200000 psi）。

抗拉强度是应力-应变曲线最高点的应力，对应于结构受到拉伸时能够承受的最大应力，持续加载此应力，结构就会发生断裂。单晶硅是一种硬而脆的材料，当加载的应力达到抗拉强度 7GPa 时，相当于 $1mm^2$ 的面积上承受 700 kg 重量时，结构不会再产生弹性变形而发生断裂。抗拉强度和硬度的大小说明了材料抗塑性变形的能力，因此，抗拉强度和硬度是成正比的［Callister，1985］。

在高温及承受静载荷时，材料发生的变形被称为蠕变，是指材料在承受恒定负载或应力时出现的一种与时间有关的、永久性的变形。在低于 500℃ 时，硅不会出现塑性变形或蠕变，因此，硅传感器不容易产生疲劳失效，试验表明，硅传感器在加载 1 亿次后没有发现疲劳。从物理原理上分析，硅之所以不疲劳失效，是因为在此过程中没有出现因晶粒间滑移或位错而产生热量变化。但是单晶硅是一种脆性材料，当应力超过屈服界限时单晶硅会产生突变性的屈服而不是像金属一样发生塑性变形（见图 3-19B）。在室温下，像 Si、SiO_2 和 Si_3N_4 等弹性模量较大的材料在低应变下呈现线性弹性，而在发生较大的应变时会突然转化为脆性断裂。金属的塑性变形，从微观现象看，是应力导致在晶粒间界处产生位错以及并发一系列的错位迁移，这些错位迁移的叠加最终导致材料的宏观变形。在单晶硅中不存在晶粒边界，塑性变形只能通过晶格中的原始缺陷和表面处产生的缺陷的迁移来产生，而单晶硅中的这类缺陷非常少，因此单晶硅在常温下可以被看成是理想的弹性材料，即应力和应变之间存在可逆的线性关系，也可以说不存在迟滞现象。单晶硅无塑性变形的特性，使得其机械损耗很小，为制造超高 *Q* 值的谐振结构提供了可能。据报道，单晶硅在真空下的 *Q* 值高达 10^8。

而高温下的单晶硅、常温下的金属以及聚合物的应力-应变曲线都比较复杂。在 800℃ 以上的高温下，单晶硅具有相当大的塑性，这时硅会出现软化现象，缺陷在晶格中的迁移率也大大增加，Huff 和 Schmidt（1992）就开发了一个基于硅膜塑性变形的屈曲所造成的迟滞现

象的压力开关。因此，在高温工艺中应该避免有存在较大残留应力的薄膜，如氧化层或氮化层，从而减小硅片的塑性变形。

3.5.5 硅的压阻特性

1856 年，Lord Kelvin 发现了压阻效应，指材料上加载机械应力后造成体电阻出现变化的效应。尽管很多材料都呈现压阻特性，但是 1954 年 Smith 发现的半导体材料的压阻效应具有划时代的意义，关于压阻的物理本质及其与晶向的关系，是 Kanda 在 1982 年以及 Middlehoek 和 Audet 在 1989 年建立的。半导体的压阻效应由于应力作用使半导体能带变形，变形的能带改变了有效质量和载流子（电子和空穴）的迁移率，从而改变了电阻，半导体的压阻特性比金属要高出一个数量级［Smith，1954］。可见，硅单晶不仅具有良好的机械和电学特性，还具有优异的压阻特性，因此，它就成为将机械变形转换为电信号的最佳材料之一。从此也拉开了硅基机械传感器的研究的序幕，薄膜型结构（以压力或流量传感器为代表）和悬臂梁（加速度传感器为代表）是压阻式半导体传感器的两种主要结构，这些结构的应力最大的区域通过掺杂硼、砷或磷形成扩散电阻（插图 3-6）。

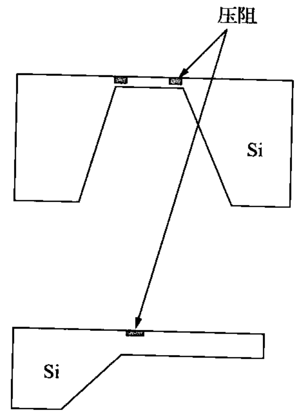


插图 3-6 砷或磷形成扩散电阻

对于一个三维各向异性晶体，电场矢量和电流矢量由一个 3 × 3 电阻矩阵关联起来［Khazan，1994］，实际上由于对称性，这九个系数总是可以缩减为六个，这个有对称性的张量由下式给出：

$$\begin{bmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \rho_1 & \rho_6 & \rho_5 \\ \rho_6 & \rho_2 & \rho_4 \\ \rho_5 & \rho_4 & \rho_3 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} i_1 \\ i_2 \\ i_3 \end{bmatrix} \tag{3-22}$$

ρ_1、ρ_2 和 ρ_3 定义了沿 <100> 轴向的电场与在该轴向上的电流之间的关系；ρ_4、ρ_5 和 ρ_6 为交叉轴电阻率，即电场与沿垂直轴向上的电流之间的关系。式（3-22）中的六个电阻分量依赖于前面提到的材料正应力 σ 和切应力 τ。

1954 年 Smith 第一次检测到了室温下硅的电阻系数，它与晶向、温度和掺杂浓度有关。表 3-5 是 Smith 检测到的三个对立电阻系数，即室温下硅［100］晶向的 π_{11}、π_{12} 和 π_{44}。

表 3-5 <100> 硅片在 10^{-11}/Pa 下掺杂浓度在 10^{18}/cm^3 以下的室温下的电阻率和压阻系数

	ρ/(Ω·cm)	晶向	π_{11}	π_{12}	π_{44}	π_t	π_1
p-Si	7.8	<100>				−1.1	+6.6
		<110>	+6.6	−1.1	+138.1	−66	72
n-Si	11.7	<100>				+53.4	−102.2
		<110>	−102.2	+53.4	−13.6	−18	−31

资料来源：Smith（1954）和 Khazan（1994）。

对于 n 型硅，最大的压阻系数是 $\pi_{11} = -102 \times 10^{-11}$/Pa，p 型硅是 $\pi_{44} = 138 \times 10^{-11}$/Pa。压阻系数通过弹性模量和应变系数（$G_f$）关联［应变系数定义为相对电阻变化量除以加载

的形变，如式（3-28)]。

电阻的变化可以通过薄膜或悬臂梁的应力公式计算得到，引起电阻变化的应力有纵向应力 σ_l 和横向应力 σ_t：

$$\frac{\Delta R}{R}=\sigma_l\pi_l+\sigma_t\pi_t \tag{3-23}$$

式中 σ_l——应力纵向分量（即：平行于电流方向的应力分量)；

σ_t——应力横向分量（即：垂直于电流方向的应力分量)；

π_l——纵向压阻系数；

π_t——横向压阻系数。

图 3-22A（p 型）和图 3-22B（n 型）所示的（100）硅压阻系数 π_l 和 π_t 随晶向的关系图翻印自文献［Kanda，1982］。对于轻掺杂硅（n 型或 p 型，浓度 $<10^{18}/cm^3$)，π_l 和 π_t 的电阻的温度系数 TCR 约为 0.25%/℃，当注入浓度为 $8\times10^{19}/cm^3$ 时，TCR 降至 0.1%/℃。通过式（3-23)，可以得到硅压阻传感器的灵敏度。

薄膜或悬臂梁的敏感方向由各向异性腐蚀得到，硅片一般是（100）面，腐蚀后结构的侧面则是（100）和（111）面的交叉，即 <110> 方向。压力传感器中常用 P 型压阻，因为其最大压阻方向（<110>）恰好和腐蚀的边缘方向一致，且纵向系数的量级也相当，而横向系数则正好差一个负号（见表 3-5 和图 3-22A）［Peeters，1994］。压阻的 45°方向，即 <100> 方向，是主感应面，它对应力没有响应，这样就做成了廉价的与应力无关的扩散温度传感器和压阻传感器。

任意方向的 π_l 和 π_t 可以由表 3-5 得到，<110> 向上纵向的压阻系数为 $\pi_l=\frac{1}{2}(\pi_{11}+\pi_{12}+\pi_{44})$，对应的横向系数为 $\pi_t=\frac{1}{2}(\pi_{11}+\pi_{12}-\pi_{44})$。此外，可以看出 p 型压阻的 π_{44} 比其他两个系数都重要，因此式（3-23）可以简化为：

$$\frac{\Delta R}{R}=-\frac{\pi_{44}}{2}(\sigma_l-\sigma_t) \tag{3-24}$$

对于 n 型压阻，π_{44} 可以忽略，有：

$$\frac{\Delta R}{R}=\frac{\pi_{11}+\pi_{12}}{2}(\sigma_l+\sigma_t) \tag{3-25}$$

式（3-24）和式（3-25）在应力均匀分布或者压阻与薄膜或悬臂梁的尺寸相比非常小的时候才有效。当应力引起压阻变化时，需要进行积分，可由计算机程序完成。

要将压阻效应转换为可检测的电信号，常常用到单臂电桥，如图 3-23A 所示，是由四条 p 型压阻沿着方形膜的四边构架电桥，这些压阻均位于应力最大的区域，见图 3-23B。其中，两个压阻与它们共同的电流轴方向相同，另两个感应应力的方向与电流方向垂直。两个纵向应力压阻（A）与两个横向应力的压阻（B）平衡，当加载应力时，其中两个的电阻值增大，另两个的电阻值降低。这样，从式（3-24）可以得到：

$$\frac{\Delta R}{R}=70\times10^{-11}\ (\sigma_l-\sigma_t) \tag{3-26}$$

其中，σ 的单位是 Pa。

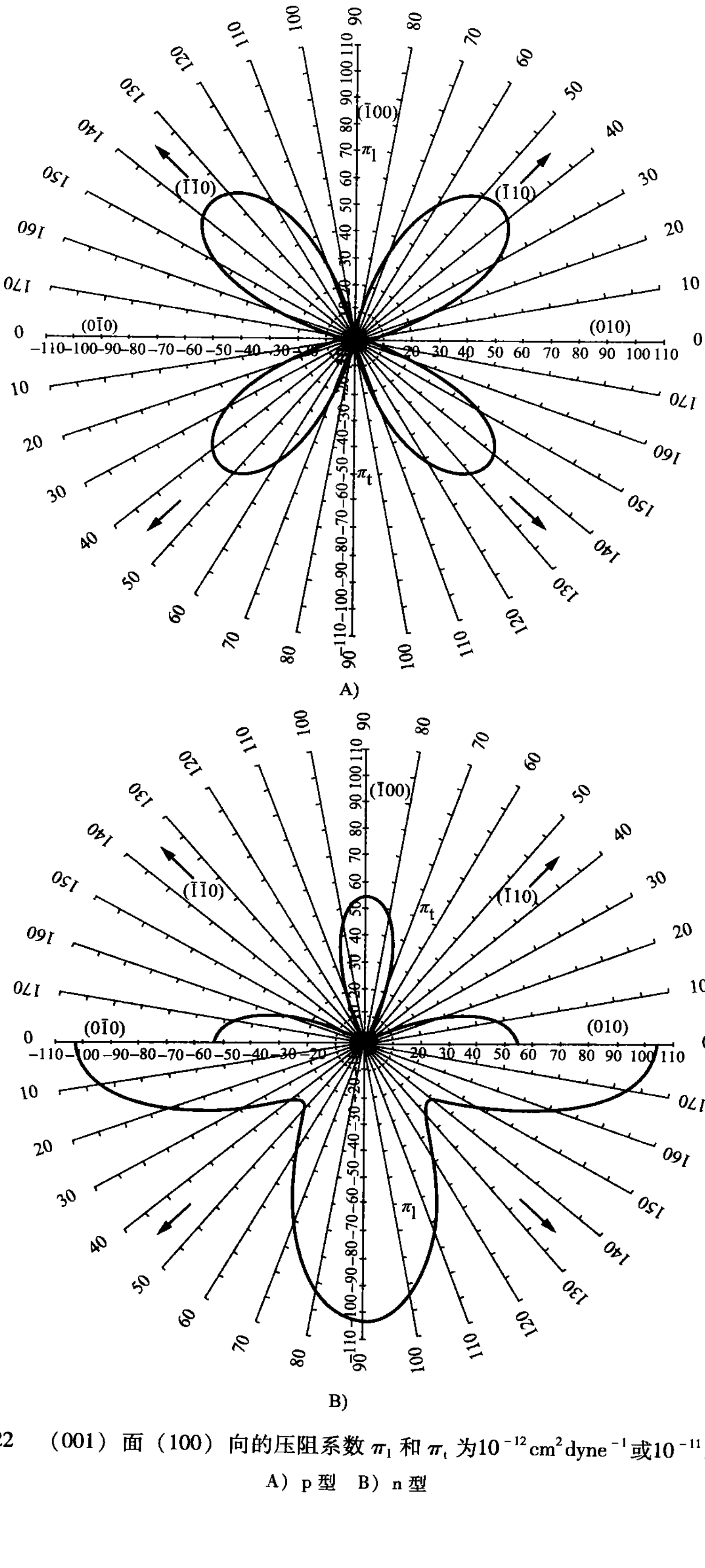


图 3-22　（001）面（100）向的压阻系数 π_l 和 π_t 为$10^{-12}cm^2dyne^{-1}$或$10^{-11}Pa^{-1}$

A）p 型　B）n 型

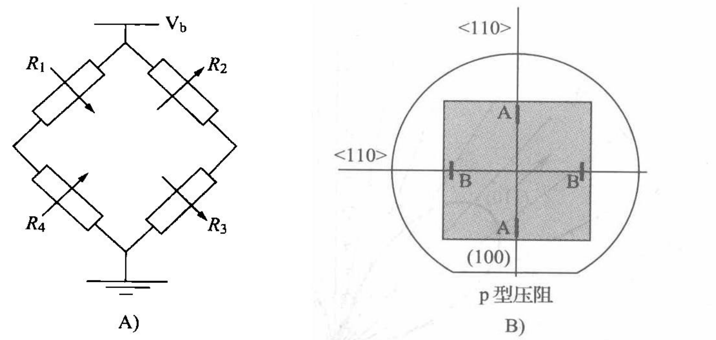


图 3-23 压阻薄膜的测量

A）单臂电桥四个扩散压阻的分布情况，箭头表示当薄膜向下弯曲时压阻的变化情况

B）p 型电阻压阻效应的最大化分布，A 阻感知纵向应力，B 阻感知横向应力

对于一个实际的应力膜，其中 $\sigma_l=10$ MPa 和 $\sigma_t=50$ MPa，可以得到$\frac{\Delta R}{R}\approx 2.8\%$。通过调节硅膜的尺寸和厚度，已经做出了 0 ~ 200MPa 的压阻传感器，电桥的电压一般为 5V 和 10V，其灵敏度由低压压力传感器的 10mV/kPa 到高压压力传感器的 0.001mV/kPa。

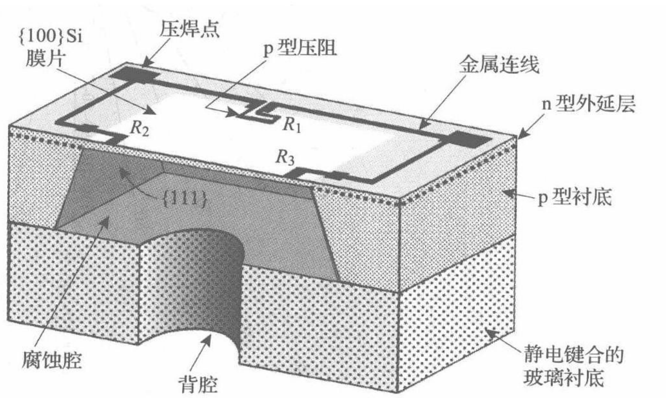


图 3-24 n 型外延层上扩散 p 型电阻的压力传感器结构

图 3-24 是一个由扩散的压阻敏感单元组成的压力传感器的示意图，其中，p 型压阻是由扩散得到的。

Peeters 于 1994 年开发了全部用沿 <100> 向布局的 n 型压阻测量纵轴受到非轴向应力的高灵敏度压力器件。n 型的压阻系数本来就比 p 型大，而沿硅 <100> 向的压阻系数 π_l 又是 n 型压阻中最大的（如图 3-22B 所示），所以，采用全部用沿 <100> 向布局的 n 型压阻可以实现高灵敏度。但是由于压阻最大灵敏度的方向（<100>）与各向异性腐蚀薄膜的槽边有 45°夹角，因此，这种方法实现高灵敏度并不容易，且从图 3-22B 可以看出受横向应力的压阻并不能和受纵向应力压阻达到平衡。Peeters 围绕这两点，在（100）衬底上设计了矩形薄膜上加载非轴向的纵向应力，如图 3-25 所示，其中 <100> 方向与晶片标识面成 45°。

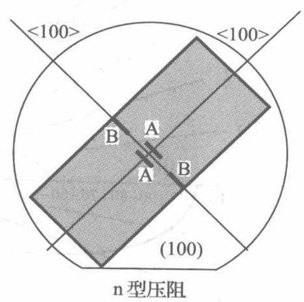


图 3-25 Peeters 提出了高灵敏度压力传感器的扩散压阻的分布图［Peeters，1994］。其中，A 为感知张应力的纵向压力的 n 型压阻，B 为压应力下的压阻

由此，可以得到：

$$\frac{\Delta R}{R}=(53\sigma_t-102\sigma_l)\times 10^{-11} \tag{3-27}$$

其中，σ 的单位为 Pa。

代入式（3-27），$\sigma_t=10\text{MPa}$ 和 $\sigma_l=50\text{MPa}$，$\Delta R/R\approx-4.6\%$。

考虑到纵向和横向应力分量会产生反向影响，甚至相互抵消，所以需要器件实现真正的单轴工作，从而最大限度地减小横向应力影响。结果表明，单轴比达到80%的压力传感器的灵敏度比采用传统布局的器件提高了65%［Peeters，1994］。

压阻效应由应变系数 G_f 表示，其定义为加载的形变引起的相对压阻变化：

$$G_f=\frac{1}{\varepsilon}\frac{\Delta R}{R} \tag{3-28}$$

金属的应变系数一般约为2，单晶硅一般为90，多晶硅和不定形硅的范围在20～40之间。

3.5.6 硅薄板的弯曲

上面讲述了硅传感器薄膜如何将应力转换为所需要的电信号输出，大多数情况下，当均匀加载应力时，硅膜可以被视为能发生弯曲的薄板。侧向弯曲的方形板的微分方程可以表示为：

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}\right)\left(\frac{\partial^2 w}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 w}{\partial y^2}\right)=\frac{P}{D} \tag{3-29}$$

其中，$w=w\ (x,\ y)$ 指当加载压力 P 时，平板的侧向变形。

x-y 平面定义的薄板如图3-26所示，参数抗挠刚度 D 可表示为：

$$D=\frac{Et^3}{12\ (l-\nu^2)} \tag{3-30}$$

其中，E 和 ν 分别为平板材料的弹性模量和泊松比，t 为平板厚度，见式（3-51）。

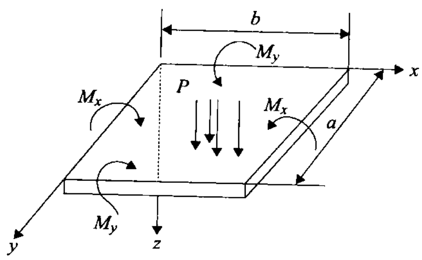


图3-26　平板的弯曲

弯曲力矩 M_x、M_y 和扭矩 M_{xy} 可以由式（3-29）计算得到，如式（3-31）。

$$\begin{aligned}M_x&=-D\left(\frac{\partial^2 w}{\partial x^2}+\nu\frac{\partial^2 w}{\partial y^2}\right)\\M_y&=-D\left(\frac{\partial^2 w}{\partial y^2}+\nu\frac{\partial^2 w}{\partial x^2}\right)\\M_{xy}&=D(1-\nu)\left(\frac{\partial^2 w}{\partial x\partial y}\right)\end{aligned} \tag{3-31}$$

由式（3-29）计算得到的最大弯曲应力为：

$$\begin{aligned}(\sigma_{xx})_{\max}&=\frac{6(M_x)_{\max}}{h^2}\\(\sigma_{yy})_{\max}&=\frac{6(M_y)_{\max}}{h^2}\\(\sigma_{xy})_{\max}&=\frac{6(M_{xy})_{\max}}{h^2}\end{aligned} \tag{3-32}$$

可以应用 MATLAB 或 MATHCAD 等工具软件，来求解不同边界条件下的平板变形。

3.5.7 总结：用硅作 MEMS 机械元件

从材料的角度来看，传感器的机械稳定性与承受负载的机械部件上的单晶位错的移动有关，金属等可塑性材料很容易出现位错的移动，脆性材料像半导体材料则不易产生位错移动，而柔性材料容易产生弹性变形和机械滞后。理论上，若生产出没有缺陷的单晶硅在加载应力后便没有位错发生，这意味着在室温下，硅可以只产生弹性变形，加上其与钢相当的高屈服强度，使硅成为一种比任何金属都要优异的机械结构材料。因此，尤其是在过去 15 年里，硅作为机械传感器的结构材料获得了巨大的成功，硅压力计和加速度传感器已经成为市场上的主流，这当然也要归功于集成电路制造技术的大规模应用。

表 3-6 和表 3-7 列出了硅的重要力学和电学特性。从中，我们很容易总结出硅作为机械部件而取得成功的主要原因：

- 硅的屈服强度高于不锈钢，而密度比铝低；硅的强度系数（定义为屈服强度与密度之比）比一般工程材料都要高很多。
- 硅的硬度比不锈钢稍大，比大多普通玻璃都要高，与石英接近。
- 硅的弹性模量与不锈钢接近，远高于石英。

从表 3-6 和表 3-7，我们还可以看到，在硅上生长的 Si_3N_4，其硬度仅次于金刚石。因此，氮化硅钝化后的硅常被用来制造 MEMS 中需要高度抗磨损性的部件。

表 3-6　单晶硅（SCS）与其他技术材料机械特性参数比较

	屈服强度 ($10^9 N/m^2 = GPa$)	强度系数 [$10^3 m^2/s^2$]	硬度 (kg/mm^2)	弹性模量 ($10^9 N/m^2 = GPa$)	密度 ($10^3 kg/m^3$)	300K 的热导率 [$W/(cm \cdot K)$]	热膨胀系数 ($10^{-6}/℃$)
金刚石（SC）	53	15000	7000	10.35	3.5	20	1.0
Si（SCS）	2.8~6.8	3040	850~1100	190（111）	2.32	1.56	2.616
CaAs（SC）	2.0			0.75	5.3	0.81	6.0
Si_3N_4	14	4510	3486	323	3.1	0.19	2.8
SiO_2（fibers）	8.4		820	73	2.5	0.014	0.4~0.55
SiC（6H-SiC）	21	6560	2480	448	3.2	5	4.2
铁	12.6		400	196	7.8	0.803	12
W	4	210	485	410	19.3	1.78	4.5
Al	0.17	75	130	70	2.7	2.36	25
AIN	16			340		1.60	4.0
Al_2O_3	15.4		2100	275	4.0	0.5	5.4~8.7
不锈钢	0.5~1.5		660	206~235	7.9~8.2	0.329	17.3
石英							
//Z	9		850	107	2.65	0.014	7.1
⊥Z							13.2
							随温度升高而增加
多晶硅	1.8 退火后			161			2.8

注：SC = 单晶；SCS = 单晶硅；//Z = 与 Z 轴平行；⊥Z = 与 Z 轴垂直。

表3-7 单晶硅材料特性

硅参量	值和备注	
原子量	28.1	
原子尺寸（Atoms）/cm^3	5×10^{22}	
禁带宽度（300K）	1.12eV	硅的大禁带宽度在高温下的电学性能非常有用。硅的间接禁带在近红外区域，硅对红外透光对紫外不透明
抗腐蚀性	高	硅能耐很多酸腐蚀，但是不耐 HF/HNO_3 混合物和某些碱
密度/（g/cm^3）	2.4	硅密度比铝（2.7）小
介电常数	11.9	GaAs为13.1
击穿强度/（$V/cm10^6$）	3	
位错密度	$<100/cm^2$	IC级的硅实际上无缺陷，这使硅具有高循环寿命而抗疲劳失效
电子迁移率/（cm^2/Vs）	1500	
空穴迁移率/（cm^2/Vs）	400	
本征载流子浓度（cm^{-3}）	1.45×10^{10}	
本征电阻率/（Ω·cm）	2.3×10^5	GaAs为10^8
努普（Knoop）硬度/（kg/mm^2）	850	不锈钢为820；硅的硬度比钢更强，可以直接在硅上镀氮化硅膜以得到良好的抗磨损性
晶格常数/Å	5.43	
热膨胀系数（300K）/（10^{-6}/℃）	2.6	硅的低膨胀系数和石英比金属更接近，所以硅对热冲击不敏感
熔点	1415℃	硅的高熔点使得硅可以应用在高温下
少子寿命/s	2.5×10^{-3}	
氧化速率	硅会生长浓密的、高强度的、抗腐蚀的 SiO_2 钝化层，SiO_2 钝化层具有良好的绝热性和较低的膨胀系数	
泊松比	0.22	
相对介电常数	11.8	
氮化硅	硅镀膜的典型材料，常用来增加硅的硬度和抗磨损，仅次于金刚石	
比热容300K/[J/（g·K）]	0.713	
热导率300K/[W/（cm·K）]	1.56	硅的热导率比金属高，碳钢为0.97和铝为2.36
杨氏模量的温度系数300K/（$10^{-6}K^{-1}$）	−90	
压阻的温度系数300K/（$10^{-6}K^{-1}$）	−2500	
介电常数温度系数300K/（$10^{-6}K^{-1}$）	1000	
热扩散系数	0.9	
屈服强度/GPa	7	钢为2.1，IC级的硅比钢强度大
杨氏模量/GPa	[111]方向为190，和钢（200）接近	

3.6 硅的其他传感特性

3.6.1 硅的热膨胀系数

图3-27给出了硅、钨、SiO_2、Ni-Co-Fe合金和Pyrex®耐热玻璃的热膨胀系数和热力学温度的关系。单晶硅有高热导率和低热膨胀系数，单晶硅的热导率比不锈钢和铝等金属要高，比玻璃要高出100倍，因此，硅在一些器件中常用作热沉。硅与Pyrex®耐热玻璃的热膨胀系数相当；但是这种匹配性很难在较宽温度范围内实现。不同材料的热配合对MEMS工艺来说非常重要，热失配会引入应力，导致器件性能退化，此外，封装也是造成传感器漂

移的主要原因。为了得到最佳热配合，希望能用硅作为硅传感器衬底，因为硅和耐热玻璃阳极键合一般不如硅硅键合的效果好［Shimbo 等人，1986；Tong 等人，1994；Barth，1990］。

尽管硅的禁带相对较窄，但是采用 SOI（silicon-on-insulator）片可以用作高温传感器（见 3.18.1）。另外，掺杂浓度较高的硅的阻抗和灵敏度，在很大范围内和温度呈线性关系，因此高掺杂硅也常用作高温传感器。

若在硅上制造隔热结构，硅的热导率是个大问题，因为在硅材料处会有热量泄漏，所以，热隔离结构常用玻璃、石英或陶瓷等低热导率材料。

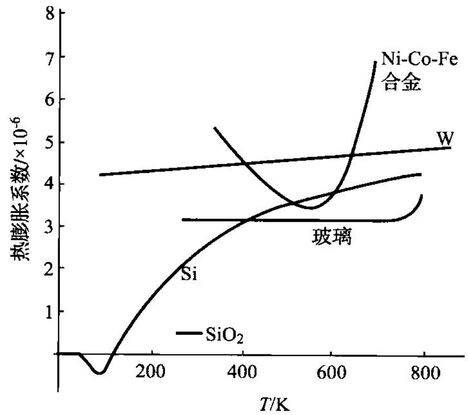


图 3-27 热膨胀系数与热力学温度的关系

3.6.2 硅的光学特性

硅是间接禁带半导体，并非一种有效的光学材料，由于激发间接禁带发光较难，因此，硅不能做激光器，硅只能作探测光用。硅在光波长大于 1.1μm 时是透明的，当波长小于 0.4μm（即蓝光和可见光的紫外区域）时，硅会反射超过 60% 的入射光。电荷耦合器件（CCD）是 MEMS 最典型的传感器之一，两维阵列的每个单元都会按接收到的光通量成比例地产生电荷，当逐行读取光输入信息时，CCD 行所存储的电荷依次传递给行列中的下一个单元。CCD 的像素数量决定了器件的分辨率，在最新的 CCD 相机中，3.34 兆像素的 CCD 芯片可传递 2048 × 1536 像素的图片（<http://www.pctechguide.com/19digcam.htm>）。

硅作为像素半导体可以应用在较宽电磁波长的范围，如从 γ 射线到红外波段，目前有一种趋势就是通过巧妙地排列像素来制造新型传感器。图 3-28 的嵌入式的视网膜器件就是一个例子［IMEC，1994］，其像素点的排列非常巧妙，用集成电路芯片进行超快速图像处理，从现有图像中快速筛出有用图像，实现类似人类视网膜功能的一种芯片。此芯片含有 64 个像素单元，每个单元包含 30 圈同心圆，里圈的尺寸为 30 × 30μm，外圈为 412 × 412μm，其半径随离心率呈指数增加；作为视网膜中央凹的芯片中心是由 30 × 30μm 的 104 个像素按垂

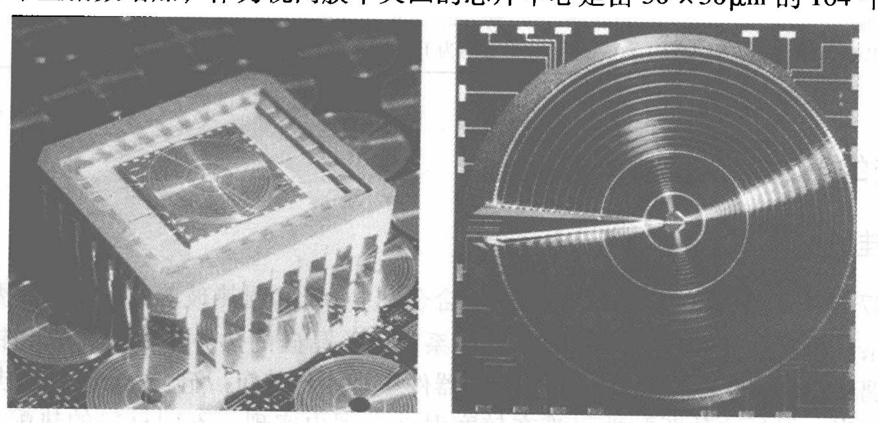


图 3-28 视网膜传感器图片

直排列而成；整个芯片的面积为11×11mm。这个系统在保证分辨率的情况下以较少的像素数而实现了对很宽视场的覆盖，从而大幅度降低了所需要图像处理硬件和计算时间。另外，处于这种视网膜型器件边缘的大像素，虽然响应快速但灵敏度较差，它们可以迅速抓拍到突然移动的物体（周向视觉），然后促使装备了该眼睛的机器人转向移动物体的方向，用视网膜中央凹的、更为灵敏的像素实现对移动物体的更好的聚焦观察。这种芯片在那些传感器抓取图像和系统控制的实时协同工作环境中，如主动性视觉技术、机器人导航、监视、识别和跟踪等，具有重要的应用价值。

在光纤通信和数据存储中用到的MEMS微镜是MEMS最大的市场之一。其中光学通信中的光开关是将光学信号转换为电学信号，硅单晶的表面符合其光学需求（见3.12中例4，“湿法体硅微制造例子”），即使经过多次反射，微镜表面的质量也足以实现非常低的插入损耗，湿法腐蚀比深刻蚀DRIE工艺制作的微镜要好，因为DRIE会使硅表面出现不可避免的纹波，从而产生损耗。

3.6.3 硅的生物兼容性

生物兼容性包含机械和化学两个方面，例如，众所周知，平滑的表面和圆角比粗糙的表面、尖角和小裂缝更有生物兼容性，对于给定的表面粗糙度和形状，碳要比铜好。关于机械因素（如表面粗糙度和形态等）和化学因素（如铜和碳）对植入器件的生物兼容性影响，学术界还存在一定的分歧，von Recum提出用不同材料制作的MEMS结构可以将上述影响分解开来［von Recum和Cooke，1988］。

下面是几个研究衬底微观纹理结构对生物反应的影响的例子：对于用微加工的模具制作的高分子膜，已经确定，在其上生长的骨骼细胞的生命活性可得到增强，这项研究可以应用在骨骼再生和修复学的生物工程中。切断的肌腱仅在纹理表面再生的实验结果，使得人们可以使用有纹理结构的绷带来加快组织愈合。很多MEMS文章中提到了在微结构上定向生长神经细胞，在有硅烷图形的玻璃载片上生长神经细胞就是一例，具体是在玻璃片表面用剥离工艺制作出疏水的硅烷图形，之后再在没有图形的区域淀积一层氨基硅油（即氨乙基氨丙基聚二甲基硅氧烷AEAPS），这些氨基就可以作为生长蛋白质的衬底［Cooper等，1993；Connolly等，1992］。事实证明，生长的蛋白质在玻璃上用化学方法做图形是成功的。一些细胞，如纤维细胞容易在亲水区域生长，而很难在疏水区域生长，实验显示沿着疏水区和亲水区的界线存在着明显的边界。用这项技术可以控制神经元细胞的生长，并且可以沿着原先的光刻图形的直线引入神经元生长。Britland等人在1990年建议将这种方法应用于神经修复技术中。

Maluf在2000年时，声称根据初步的医学试验表明硅在人体内是良性的，即使硅不具有蛋白质的吸收控制能力。事实上，在与血液接触的、硅作为有效的器件（如硅葡萄糖传感器）中，硅表面表现出低蛋白质和细胞的粘附性质，有效地阻止了管壁垢化和纤维化［Zhang等，1998］。这让人们对推动硅微器件和微结构表面的兼容性有了相当大的兴趣，但是即使实现了硅对蛋白质吸收和细胞粘附的良好控制，硅仍是一种易碎材料，像玻璃一样可能在体内碎掉，所以在任何活物或食物中使用时应该避免让硅器件承重（如微机械针头）。

尽管对于大多数MEMS器件来说（尤其是硅作为活性材料的器件），使用的目的常常是

要消除蛋白质和器件表面的粘附，但是在有些情况下也需要专门设计两种材料表面，一种是能够粘附蛋白质，另一种不粘附蛋白质，从而为研究提供清晰的背景信号（如基于细胞的化验）。

根据 Issys 的网站提供的数据，密西根大学和 MIT 的研究表明，注入硼的单晶硅器件与标准单晶硅或多晶硅器件相比具有更好的生物兼容性。Clark 等在 1992 年和 Horch 等在 1993 年完成的硅皮下植入试验是这方面的权威试验。试验是为了修复有用视力和研究硅对神经组织的生物兼容性，提出了用硅电极阵列作为永久皮下植入器件。文中，硅电极阵列被放置在兔子的皮层组织中六个月，之后研究神经密度相对于电极中心轴半径的变化，从而评价器件对神经组织的破坏。研究结果显示，电极阵列呈现了长期的生物兼容性，因为在器件中心轴附近几微米处检测到的仍然是正常的脑组织。

BIO MEMS 材料的表面特性不仅应该考虑化学特性和表面形貌，而且应该考虑亲水性、负载电荷、极性和表面能以及功能团的非均匀分布性、吸水性和聚合物的链活性。以上的介绍也许可以解释为什么有关硅的生物兼容性还有一些迷团未解开，以及很难界定的硅的生物兼容性究竟意味着什么。可见，生物兼容性的研究还有漫长的路要走。

3.7 湿法各向同性及各向异性腐蚀

3.7.1 简介

湿法腐蚀工艺经常被用来进行清洗、三维结构成型、去除表面损伤、定义结构及组件形状。湿法腐蚀针对的材料包括半导体、导体及绝缘体。腐蚀工艺中最重要的参数包括：钻蚀、腐蚀速率、各向异性、选择比、过腐蚀、图形尺寸控制、负载效应等。本节重点介绍 Si 的腐蚀。Si 的湿法腐蚀比干法刻蚀技术具有选择比高、腐蚀速率快等优点，各向同性腐蚀速率可达几微米至几十微米每分钟，各向异性腐蚀速率为 1μm/min，而一般的干法刻蚀速率仅为 0.1μm/min，ICP 干法刻蚀技术近来达到了 6μm/min 的腐蚀速率。改变腐蚀剂温度，可以改变不同掺杂类型、浓度以及不同晶向 Si 的腐蚀选择比。腐蚀过程可以分为三步：①反应物迁移至反应表面；②表面反应；③反应产物从反应表面移去。如果腐蚀速率取决于第①步或第③步，那么腐蚀主要受分子扩散速率的影响，称为扩散限制型，此时搅拌有助于提高腐蚀速率。如果第②步决定腐蚀速率，那么则属于界面反应限制型，受温度、腐蚀材料、溶液成分影响较大。相对界面反应率控制过程而言，扩散限制的过程只需要较少的激活能，且对温度不敏感。常用的腐蚀设备中一般具备优良的温度控制和可靠的搅拌功能，从而保证腐蚀工艺的稳定性和重复性。

各向同性腐蚀剂在各个晶向的蚀刻速率相同，通常是酸，如 $HF/HNO_3/CH_3COOH$（HNA），常在室温或略高于室温（$<50℃$）下进行，可在单晶硅上形成圆形的各向同性腐蚀外形。在历史上，HNA 是第一种 Si 腐蚀剂，在集成电路工艺中，HNA 用来腐蚀多晶硅，故也被认为是一种多晶硅腐蚀剂。后来，人们发现一些碱性的化学药品可以对硅晶体进行各向异性腐蚀，即对不同晶面的腐蚀速率不同，速率取决于暴露出来的硅的晶向，通常这些腐蚀液的 pH 值保持在 12 以上，且需要在更高温度下使用（$>50℃$）。由于 20 世纪 60 年代硅电隔离结构的加工需求，各向异性腐蚀的重要地位得以迅速巩固。各向同性腐蚀的特点是扩散限

制，而各向异性腐蚀的特点是表面反应限制，在这两种腐蚀中，主要反应是硅氧化反应和随后的水合硅酸盐的溶解。

选择性腐蚀通常是各向同性的，腐蚀剂由酸和氧化剂组成，但也具有一定的各向异性，常用来对不同的材料进行不同速率的腐蚀，或者对同一材料相同晶面的不同成分和结构间进行不同速率的腐蚀，诸如此类的腐蚀通常是制作 PN 结的简单有效方法。另外，缺陷的存在使得腐蚀后的表面上产生一些标志性的凹坑，并通过堆积缺陷以及缺陷滑移可以评价单晶硅的结构完好性。

3.7.2 各向同性腐蚀

3.7.2.1 各向同性腐蚀的用途

选用强酸腐蚀剂会得到圆形各向同性的腐蚀外观，被广泛用于：

1. 去除工作受损面
2. 为各向异性腐蚀图形倒圆角（防止应力集中）
3. 干法或各向异性腐蚀后的表面抛光
4. 在单晶硅上生成结构和平坦表面（减薄）
5. 图形化单晶硅、多晶硅、无定形硅
6. 形成电连接和晶体缺陷评估（使用选择性各向同性腐蚀剂）

最常见的 Si 各向同性腐蚀剂是硝酸（HNO_3）、氢氟酸（HF）、水（缓冲剂）的混合液，这种腐蚀剂被称为 HNA，其中，硝酸的氧化作用是由未分解的硝酸分子实现的，由于醋酸能够更好地抑制硝酸的分裂，从而保持硝酸的氧化作用，所以，醋酸（CH_3COOH）是优于水的缓冲剂。

3.7.2.2 反应原理

在 HNA 中，Si 的腐蚀过程涉及氧化剂、电场、光量子对 Si 价带的空穴注入。如前所述，硝酸在 HNA 中扮演了氧化剂的角色，当然其他氧化剂，如 H_2O_2 和 Br_2 也能起到同样作用 [Tuck，1975]。空穴造成了共价键连接的 Si 被侵蚀与氧化，氧化后的 Si 和 OH 反应，最后，氧化产物被 HF 酸腐蚀掉。下面的化学方程式描述了这个过程：

$$HNO_3 + H_2O + HNO_2 \rightarrow 2\ HNO_2 + 2\ OH^- + H^+ \qquad \text{反应式（3-1）}$$

反应式（3-1）中的空穴产生于自催化过程；反应产生的 HNO_2 重新进入更深一层的反应，与 HNO_3 反应产生更多的空穴。在 HNO_3 浓度较低时，可以观察到在氧化反应开始前会有一段感应期，直到 HNO_2 的浓度稳定时才停止 [Tuck，1975]。

在空穴注入以后，OH^- 基和 Si 核结合形成 SiO_2，同时释放氢气：

$$Si^{4+} + 4OH^- \rightarrow SiO_2 + H_2 \qquad \text{反应式（3-2）}$$

HF 通过和 SiO_2 形成可溶于水的 H_2SiF_6 来溶解 SiO_2，HNA 和 Si 的整体反应可被看作：

$$Si + HNO + 6HF \rightarrow H_2SiF_6 + HNO_2 + H_2O + H_2\ (\text{气泡}) \qquad \text{反应式（3-3）}$$

上述简化的反应机制只考虑到空穴的作用，而实际的腐蚀过程是电子和空穴同时起作用。当我们介绍了硅/电解液界面动力学模型之后，电子和（或）空穴参与硅腐蚀的问题就会比较清楚，其中，空穴注入到价带决定着酸性溶液对硅腐蚀速率；同时，电子通过表面态进入导带也会决定碱性溶液对硅各向异性速率；而空穴进入价带相对于电子进入导带要容易得多。酸性腐蚀液的各向同性腐蚀和碱性溶液的各向异性腐蚀，其根本原因就在于反应机理

上的差别。

3.7.2.3 等腐蚀线

Schwartz 和 Robbins 在 1959 年 ~1976 年发表了四篇论文对 HNA 的各向同性腐蚀进行了详细的论述，以下材料多源自这些论文［Robbins 和 Schwartz，1959，1960，1961，1976］。

不同配比的 HNA 腐蚀液对 Si 进行各向同性腐蚀速率如图 3-29 所示，这里使用浓缩的 HF（49.2，质量分数）和 HNO_3（69.5，质量分数），水和醋酸被用作缓冲剂，分别用虚线和实线在图中表示。醋酸的分子极性比水弱，可以阻止 HNO_3 的分解，同时促使产生有助于 Si 氧化的成分。典型的 HNA 溶液配比是：250mL 的 HF、500mL 的 HNO_3 以及 800mL 的 CH_3COOH。室温下，此配比的溶液对 Si 的腐蚀速率为 4 ~20μm/min，随着搅拌力度的增加，腐蚀速率加快。在图 3-29 中，我们采用了 Wong 的实验方法［Wong，1990］，重新计算了 Schwartz 得到的腐蚀曲线，用 μm/min 标定腐蚀速率，考虑到硅片的单面腐蚀，将原作者发表的腐蚀速率结果除 2。当 HF-HNO_3 的配比为 2：1 时可得到最大的腐蚀速率，是各向异性腐蚀速率的近 100 倍，加入缓冲剂可以减缓腐蚀。

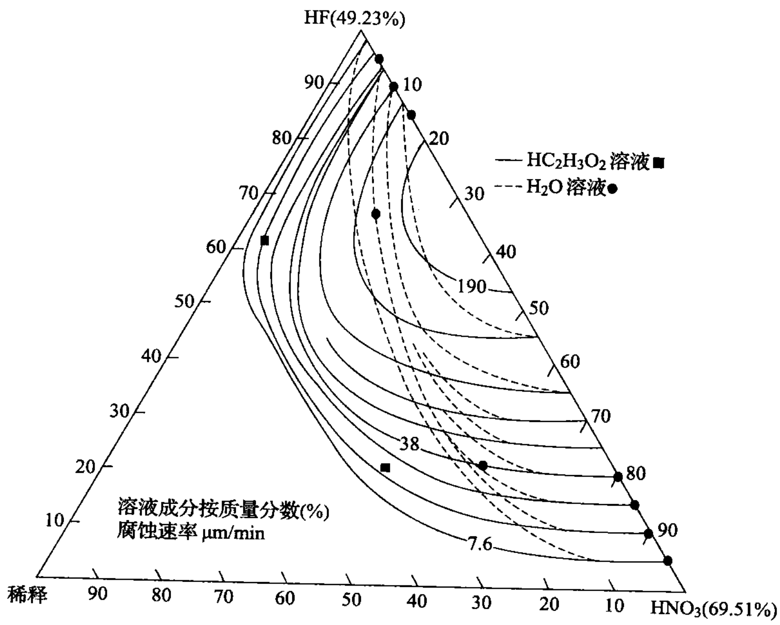


图 3-29 各向同性腐蚀曲线按照单面腐蚀重新计算，并以 μm/min 表示

如图 3-29 所示，可以总结 HNA 腐蚀的特点如下：

1. 在高浓度 HF 和低浓度 HNO_3 混合情况下，曲线描述了恒定 HNO_3 浓度的腐蚀，此时 HNO_3 的浓度决定了腐蚀速率。这种浓度控制下的腐蚀很难开始，并且显示出不确定的感应过程。此外，此过程还会导致不稳定的表面反应，使得 Si 表面生长一层 SiO_2，腐蚀速率被氧化过程限制，并且受掺杂浓度、缺陷、催化剂（常用硝酸钠）的影响。在这种情况下，温度的影响更为显著，在实验中测得的腐蚀激活能范围是 10 ~20kcal/mol。

2. 在高浓度 HNO_3 和低浓度 HF 混合情况下，当 HF 浓度恒定时，腐蚀曲线平行于 HNO_3 稀释的轴向，此时，HNA 腐蚀的速率决定于 HF 腐蚀 SiO_2 的速度。在此配比下，腐蚀是各向同性的，并且可以得到相当光滑的腐蚀表面，使用 <100> 硅片时，各向异性的比率 ≤1%

（<110>晶向会稍快）［Wise等，1981］。这种情况下，反应的激活能是4kcal/mol，这反映了扩散受限反应的特点，温度变化的影响降低。

3. 在腐蚀最快的区域，两种反应物都起到重要作用。与加入水作缓冲剂相反，加入醋酸不会削弱硝酸的氧化作用，除非加入的醋酸量很大以至于稀释了硝酸。因此，腐蚀速率轮廓线在稀释剂轴向很大范围内和硝酸的浓度曲线平行。

4. 图中HF浓度最高点的附近，表面反应速率受控，腐蚀导致硅的表面粗糙化，出现了凹坑、尖锐的角和边。在曲线向HNO_3顶点延伸，扩散控制反应导致了圆角和圆边的产生，（111）和（110）晶面的腐蚀速率变得与抛光腐蚀机制相同（各向异性率小于1%）。

图3-30总结了硅表面腐蚀的拓扑图形是如何强烈依赖于腐蚀液成分的。在腐蚀速率最大点的附近，腐蚀表面平整且边缘圆滑，硅腐蚀速率很慢的腐蚀剂会造成硅表面的粗糙化。

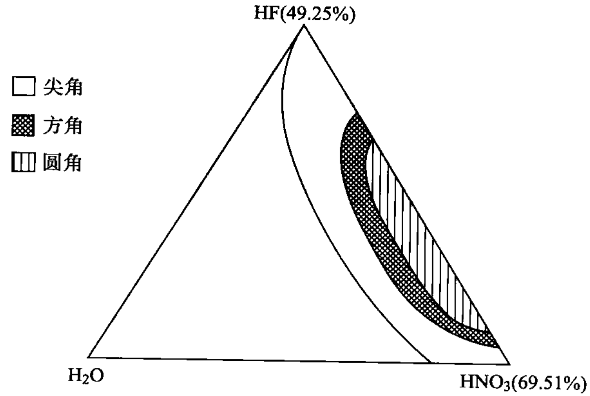


图3-30 硅表面腐蚀的拓扑图

3.7.2.4 各向同性腐蚀的Arrhenius图

1961年Schwartz和Robbins对HNA的温度对反应速率的影响进行了详细的研究，图3-31是硅腐蚀的Arrhenius图，腐蚀液的配比是45% HNO_3、20% HF和35% $HC_2H_3O_2$。腐蚀速率随着温度的升高而增加，图中两条相交直线表明，在30℃或低于30℃的情况下反应需要较高的激活能，而高于30℃时，所需激活能较少。在较低的温度下，腐蚀作用占优势，而氧化作用则受激活能的影响。在较高温度下，腐蚀结果表面光滑，反应激活能较低，并且伴随着氧化层的有限扩散溶解。

在各向同性腐蚀情况下，腐蚀液对掩膜图形下衬底进行钻蚀，在向深处腐蚀的同时扩大腐蚀坑（见图3-32）。如果在腐蚀的同时加以搅拌，得到的各向同性腐蚀结果的剖面对称而且圆滑（扩散过程），如图3-32A所示，腐蚀坑的截面图近似于理想的圆杯形，由于圆盒的底面是通过搅拌定义的，因此平整度较差。如果不搅拌，腐蚀结果类似圆盒形，如图3-32B所示。

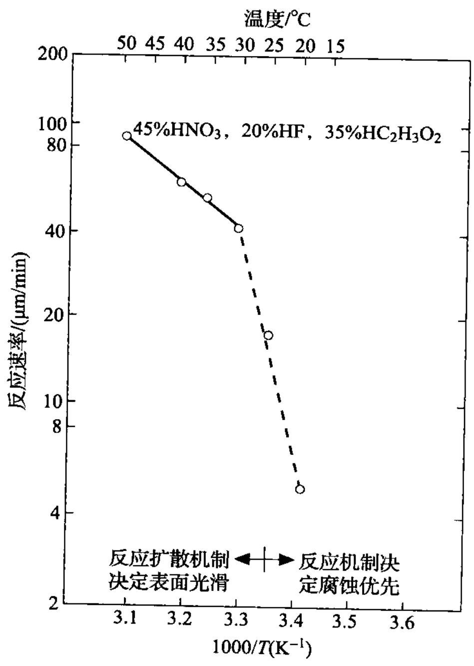
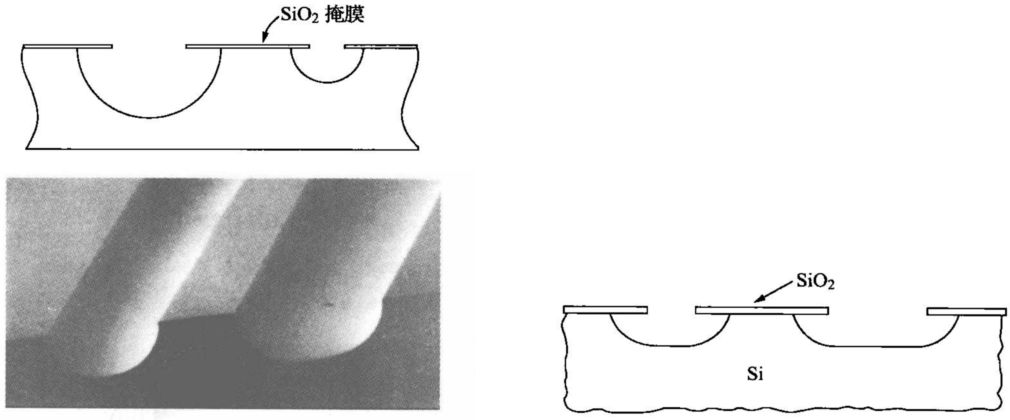


图3-31 Arrhenius腐蚀曲线。
HF：HNO_3：CH_3：COOH＝（1：4：3）
配比下Si的腐蚀率和温度的关系



A) B)

图 3-32 硅各向同性腐蚀结果

A）搅拌 B）不搅拌

3.7.2.5 各向同性腐蚀的掩膜

酸性腐蚀剂对硅的腐蚀速率很快，如，硅在配比为 66% HNO_3和 34% HF 的腐蚀剂中可达到 50μm/min 的腐蚀速率。各向同性腐蚀的反应十分强烈，以至于各晶面的反应激活能的差异都很难体现，各晶向以相同的速率腐蚀，从而很难制备合适的掩膜。

尽管 SiO_2在 HF : HNO_3系统中的腐蚀速率为 300 ~ 800Å/min，但是由于 SiO_2易于生成，且容易图形化，所以，厚 SiO_2通常被用作各向同性腐蚀掩膜，特别是在腐蚀浅槽的情况下。抗腐蚀的 Au 或者 Si_3N_4是常用的深腐蚀掩膜，光刻胶和 Al 则很难抵抗强氧化性腐蚀液的腐蚀。

硅在纯 HF 中能够以极慢的速度被溶解，在 25℃、48% 的 HF 中，n 型 2Ω · cm（111)-Si 的腐蚀速率为 0. 3Å/min。硅能够在稀释的 HF 中以较快的速度被腐蚀，不是由于溶解在 HF 中的氧造成的，而是由于硅和 OH^-原子团发生反应后生成的水造成的［Hu 和 Ken，1967］。以 BHF（即缓冲 HF）腐蚀硅可达到 0. 23 ~ 0. 45Å/min，其腐蚀速率决定于硅片的掺杂种类和掺杂浓度［Hoffmeister，1969］。

通过把掺杂浓度（n 或 p）控制在小于 10^{17}atoms/cm^3范围内，硅在 HNA 中的腐蚀速率降低了 150 倍［Muraoka 等，1973］。硅腐蚀速率和掺杂浓度相关的特性提供了另外一种刻蚀硅的途径（见下一节），表 3-8 总结了在酸腐蚀液中可作掩膜的材料。

表 3-8 酸腐蚀的掩膜材料

掩 膜	过氧硫酸（4 : 1，H_2O_2 : H_2SO_4）	BHF（5 : 1，NH_4F : 浓 HF）	HNA
热生长 SiO_2		0. 1μm/min	300 ~ 800Å/min 控制反应时间，由于较易图形化常用厚层 SiO_2
CVD（450℃）SiO_2		0. 48μm/min	0. 44μm/min
Corning 7740 玻璃		0. 063μm/min	1. 9μm/min

（续）

掩膜	过氧硫酸（4：1，H_2O_2：H_2SO_4）	BHF（5：1，NH_4F：浓 HF）	HNA
光刻胶	腐蚀多数有机物薄膜	可以短时间耐受	难以抵抗强氧化剂，如 HNO_3，不被采用
非掺杂多晶硅	形成 30 Å 的 SiO_2	0.23 ~ 0.45Å/min	室温下 0.7 ~ 40μm/min（掺杂浓度低于 $10^{17}cm^{-3}$［n 或 p］）
黑蜡			室温下可用
Au/Cr	可用	可用	可用
LPCVD Si_3N_4		1Å/min	10 ~ 100Å/min，良好的掩膜材料

注：表中涉及数据作了必要的平均。

3.7.2.6 硅掺杂对各向同性腐蚀的影响

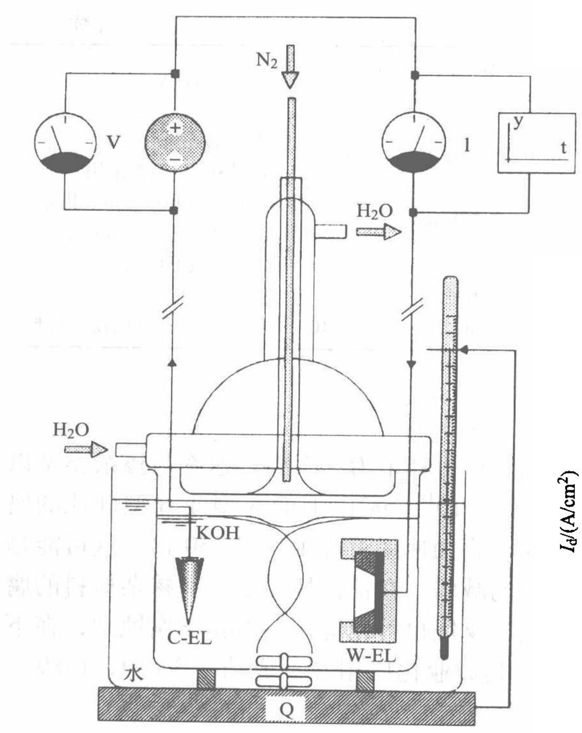
各向同性腐蚀过程本质上是基于电荷转移机制，这解释了为什么腐蚀速率与掺杂类型以及掺杂浓度有关。典型的 HNA 腐蚀液对于掺杂浓度在 $10^{18}/cm^3$ 以上的 n 型或 p 型硅片的腐蚀速率为 1 ~ 3μm/min，当掺杂浓度小于 $10^{17}cm^3$ 时，腐蚀速率下降了将近 150 倍。这可能是由于自由电荷载体浓度的降低导致的电荷迁移机制的减弱。在任何情况下，高掺杂材料的腐蚀速率都要优于低掺杂材料。由掺杂决定的各向同性腐蚀也可以应用在电化学腐蚀中，在下一节会详述。尽管掺杂能改变化学腐蚀速率，但是其商业化应用并不成功［Seidel，1989］。而电化学各向同性腐蚀却取得了较大的市场应用（参见下一节）。

3.7.2.7 电化学各向同性硅腐蚀：腐蚀自停止

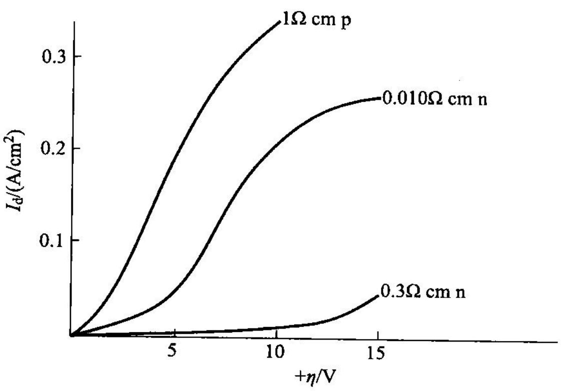
一些高温下，强腐蚀剂的化学腐蚀过程可以用电化学腐蚀方法来代替，这样光刻胶就可以作为掩膜［Kem 和 Deckert，1978］。在电化学酸腐蚀液中，电压加在硅片和腐蚀液中对电极（C-EL，通常是铂）之间，加载电压促进了硅的氧化，为硅电极表面提供空穴从而促使硅的溶解（W-EL，见图 3-33A）。在这种机制下，生成的氧化层被 HF 去除掉，从而大幅增加了硅表面进一步氧化的速率。电场或者光作用导致了硅表面产生大量的电子空穴对，从而提高了腐蚀速率。电化学腐蚀可以用来去除低掺杂硅膜后面的各种高掺杂硅：p 型上的 p 型硅、p 型上的 n 型硅、n 型上的 p 型硅、n 型上的 n 型硅［Theunissen 等，1970；Meek，1971］。

电化学自停止腐蚀，如图 3-33 所示［Dijk 和 Jonge，1970］，用 5% 的 HF 被用作电解液，电解池应放置在室温下的黑暗处，电解池中硅正电极和铂负电极之间的距离为 1 ~ 5cm，可以代替 HF 作为电解液的是 NH_4F（质量分数为 5%），用这种电解液，在 n 型和 n^+ 型（0.001Ω · cm）Si 之间可以达到 300 的选择比［Shengliang 等，1987］。图 3-33B 显示了在硅溶解过程中，电流密度和正负极之间的电压的关系（I_d/η）。电流密度与硅的溶解率相关，p 型硅和高掺杂 n 型硅的溶解速率较慢，然而低掺杂的 n 型硅片在较低的电压下很难溶解。在相同反应条件下，同种掺杂的硅片的腐蚀结果显示，n 型掺杂浓度为 $3\times10^{18}/cm^3$（0.01Ω · cm）的硅片完全溶解，而掺杂浓度低于 $2\times10^{16}/cm^3$（>0.3Ω · cm）的 n 型硅片很难溶解；对于 p 型硅片，当受主浓度高于 $5\times10^{15}/cm^3$（0.3Ω · cm）时，硅片开始溶解，溶解速率随受主浓度的增大而加快。在高 HF 浓度低腐蚀电流时，腐蚀形成多孔硅［Bomchil 等，1986］。

酸溶液的电化学腐蚀技术起初用于电化学抛光，很少用于微加工，其腐蚀速率随着电流的增大而加快，腐蚀面上凸点的腐蚀速率较快，因此，可以得到光滑的表面。这种各向同性的腐蚀技术具有如下优点：腐蚀的表面非常光滑（平均粗糙度为 Ra = 7nm），反应在室温下



A)



B)

图 3-33 电化学腐蚀装置

A）W-EL：工作电极（Si），C-EL：对电极（铂等），Q = 加热器

B）不同掺杂硅片的电化学腐蚀 I-V 关系。HF 阳极腐蚀速率依赖于掺杂浓度和掺杂种类

进行，与 IC 工艺兼容，可以选用比 HNA 更加温和的腐蚀剂，腐蚀速率可以通过开关电压得以控制，因此，电化学腐蚀技术在未来有良好的发展前景，后面会讨论阳极腐蚀、光刻腐蚀法以及 HF 中多孔硅的形成。

3.7.2.8 选择性腐蚀

不同的 HNA 添加剂（多数是氧化剂）可以用来改变腐蚀速率、腐蚀停止表面以及各向同性率等，添加剂的作用只有在反应控制的机制下才能得以体现。在扩散限制机制下的，只有能够改变腐蚀液浓度的添加剂才能改变腐蚀速率［Tuck，1975；Bogeuschutz 等，1967］。读者可以参考表 3-9 和相应参考文献获得添加剂的信息［Yang，1984；Chu，1965；Archer，1982；Schimmel 和 Elkind，1973；d'Aragona，1972］。

表 3-9 各向同性择优缺陷腐蚀剂以及特殊应用

腐 蚀 剂	应用/材料	说明/参考文献
HF；8vol%，HNO_3；75vol%，CH_3COOH；17vol%	n 型或 p 型 Si 所有晶面大面积腐蚀	平面腐蚀；25℃时 5μm/min
1：1（vol）的 HF（49%）：1.5M-CrO_3	不进行搅拌则腐蚀结果显露（110）、（111）（100）晶面的缺陷	Yang 腐蚀［Yang，1984］
5：3：3：0.06（vol）硝酸（65%）：HF（48%）：醋酸（96%）：溴	化学抛光剂，去除机械抛光引入的缺陷	所谓的 CP_4 腐蚀剂；Heidenreich. US Patent 2619414

（续）

腐蚀剂	应用/材料	说明/参考文献
HF（48%）	SiO_2	腐蚀速率20～2000nm/min，Si腐蚀速率0.3Å/min（n型2Ω-cm（111）晶面）
HF：NH_4F（buffered HF 28 mL HF，170 ml H_2O，113 g NH_4F）	SiO_2	腐蚀速率100～500nm/min 25℃
1HF，$3HNO_3$，10 CH_3COOH	显露（111）晶面的缺陷，腐蚀n^+或p^+层，停止于n^-或p^-层	Dash腐蚀（Dash，1956）n^-或p^-在［100］晶向腐蚀速率为1300Å/min［111］晶向46Å/min，25℃
1：1（vol）的HF（49%）：5M-CrO_3	显露（111）晶面的缺陷；需要搅拌在（100）面没有腐蚀坑	Sirtl腐蚀［Sirtl和Adler，1961］
HF：H_2O_2	钛	880nm/min
2HF：1（0.15M-$K_2Cr_2O_7$）	在（100）Si圆片上产生缺陷造成的腐蚀坑，搅拌减少腐蚀时间	Secco腐蚀［d'Aregona，1972］
60ml HF，30ml HNO_3，30ml（5M-CrO_3），2 grams Cu（NO_3）$_2$，60 ml CH_3COOH，60 ml H_2O	显露（100），（111）晶面的缺陷，需要搅拌	Jenkins腐蚀［Jenkins，1977］
H_2O_2	钨	20～100nm/min
34 g KH_2PO_4，13.4 g KOH，33 gK_3FE（CN）$_6$ and H_2O to make up 1 liter	钨	160nm/min
1 ml HCl，9 ml饱合$CeSO_4$	铬	80nm/min
1 ml HCl，1 ml甘油	铬	80nm/min
2HF，1（1M-CrO_3）	显露（100）晶面的缺陷，不需搅拌；适用于电阻率0.6～15.0Ωcm的n或p型Si	Schimmel腐蚀［Schimmel，1979］
2HF，1（1M-CrO_3），1.5 H_2O	高掺杂（100）Si	改良Schimmel腐蚀
HF/$KMnO_4$/CH_3COOH	外延Si	
3mlHCl，1mlCH_3COOH	金	25～50μm/min Aqua regia
4g KI，1g I_2 and 40 ml H_2O	金	0.5～1μm/min
H_3PO_4	Si_3N_4	5～10nm/min 160～180℃
KOH_酒精	多晶硅	85℃
H_2SO_4/H_2O_2	有机层	>1000nm/min
丙酮	有机层	>4000nm/min
H_3PO_4/HNO_3/$HC_2H_3O_2$	铝	660nm/min 40～50℃
HNO_3/BHF/water	Si和多晶硅	单晶硅腐蚀速率0.1μm/min

3.7.2.9 各向同性腐蚀中存在的难题

硅的各向同性腐蚀存在几个难题：第一，很难用如SiO_2（腐蚀速率为Si的2%～3%）等材料作精确的掩膜。第二，腐蚀速率受温度和搅拌的影响较大，这造成了腐蚀的横向控制和纵向控制不容易实现。电化学各向同性腐蚀和20世纪60年代后期发展起来的各向异性腐蚀能够克服以上问题。

关于各向同性腐蚀剂的详细论述可以在Kern等人（1978）的论著中找到，其中也包括电化学腐蚀，如浸蚀、喷蚀、电解腐蚀、气相刻蚀、熔融盐腐蚀（熔融技术）。表3-9详细列举了主要的各向同性腐蚀剂及其特殊用途。

3.7.3 各向异性腐蚀

3.7.3.1 简介

各向异性腐蚀，是指腐蚀剂对某一晶向的腐蚀速率高于其他方向的腐蚀速率。合理利用这一效应，腐蚀结果的形貌由腐蚀速率最慢的面决定，能够精确地定义晶面。各向异性湿法腐蚀可以追溯到20世纪60年代贝尔实验室。在介绍反应模型之前我们先重温一下各向异性腐蚀的实验结果，其中多数高指数晶面的模型都是失败的。

图3-1是典型的各向异性腐蚀结果的剖面图。各向异性腐蚀通常用来对300~500μm厚的硅片做有选择性的减薄，从而形成厚度为10~20μm、精度控制在1μm以内的硅膜，实验步骤如表3-10所示［Elwenspoek等，1994］。

表3-10 各向异性腐蚀制作Si膜的工艺步骤总结

工艺步骤	持续时间	工艺温度/℃
氧化	不定/h	900~1200
甩胶（5000r/min）	20~30s	室温
前烘	10min	90
曝光	20s	室温
显影	1min	室温
后烘	20min	120
去除 SiO_2（BHF：1：7）	±10min	室温
去胶（丙酮）	10~30s	室温
RCA1 [NH_3(25%)_H_2O_H_2O_2：1：5：1]	10min	煮沸
RCA2(HCl_H_2O_H_2O_2：1：6：1)	10min	煮沸
HF浸泡（2%HF）	10s	室温
各向异性腐蚀	从几分钟至一天	70~100

各向异性腐蚀的发展解决了各向同性腐蚀对横向尺寸控制的不足，在平面衬底上光刻形成的横向掩膜图形的尺寸可控制到0.5μm或者更好，因此各向异性腐蚀使得精确控制腐蚀侧壁的形貌成为可能。其他各种腐蚀自停止技术都可以用于制作Si薄膜。

各向异性腐蚀的腐蚀速率过慢，即便是腐蚀最快的<100>晶向，其腐蚀速率也只有1μm/min或者更慢，如腐蚀穿通300μm的硅片需要耗时5h。各向异性腐蚀剂通常要在加热后（80~150℃）才能获得这样的腐蚀速率。与各向同性腐蚀一样，各向异性腐蚀是湿度敏感的，但是对搅拌不是很敏感，所以被视为一大优点。

3.7.3.2 各向异性腐蚀剂

碱（KOH、NaOH、LiOH、CsOH、RbOH、NH_4OH、四甲基氢氧化铵）的水溶液常被用作各向异性腐蚀剂，有时需要加入酒精。使用添加了邻苯二酚和对二氮苯酰氨的碱性有机物，如乙二胺、胆碱（三甲基色氨酸1-2氢氧根1氢氧化铵）、联氨、钠硅酸盐等，也被用作各向异性腐蚀剂，它在不施加外电压的情况下，也可以实现Si的腐蚀，并且在掺杂浓度若干量级的范围内变化时，腐蚀速率都与之无关［Allongue，1993；Palik，1987］。这一限制可由后面提到的腐蚀模型加以解释。

醇类，如丙醇、异丙醇、丁醇，都能减缓对Si的侵蚀。邻苯二酚的作用是通过对反应

产物的配位和螯合作用加速反应。一些学者认为二氮苯酰氨、醌等添加剂是催化剂，然而其他学者并不认同这种说法［Reisman，1979］［Seidel，1990］。各向异性的腐蚀速率是受反应速率控制的，温度越高，各晶面的腐蚀速率也就越大，而腐蚀出的表面的粗糙度降低，因此在高温下的腐蚀得到的结果最好。在实验中，温度设定在80～85℃，可以避免溶剂的蒸发，并且避免溶液产生温度梯度。

3.7.3.3 各向异性腐蚀的Arrhenius图

图3-34所示是一组<111>、<100>、<110>硅片的各向异性腐蚀（腐蚀剂为EDP或者乙二胺邻苯二酚）的Arrhenius图［Seidel等，1990b］。腐蚀速率对温度的依赖很大，图中不同斜率的直线分别代表<111>、<100>、<110>晶面。在Arrhenius图中，较低的激活能对应较高的腐蚀速率。由图推导出的各项异性率（AR）：

$$AR=\frac{(hkl)_1\ 腐蚀率}{(hkl)_2\ 腐蚀率} \tag{3-33}$$

各向同性腐蚀剂的AR近似为1，但是在85℃的质量分数为50%的KOH/H_2O溶液中（110）/（100）/（111）的腐蚀率可高达400/200/1，EDP的腐蚀激活能要低于KOH。Price发现（111）晶面是腐蚀速率最慢的面，在加入异丙醇（IPA）这种分子极性更小的缓冲剂后，（111）晶面相对于（100）晶面的选择比更会显著增大［Price，1973］。

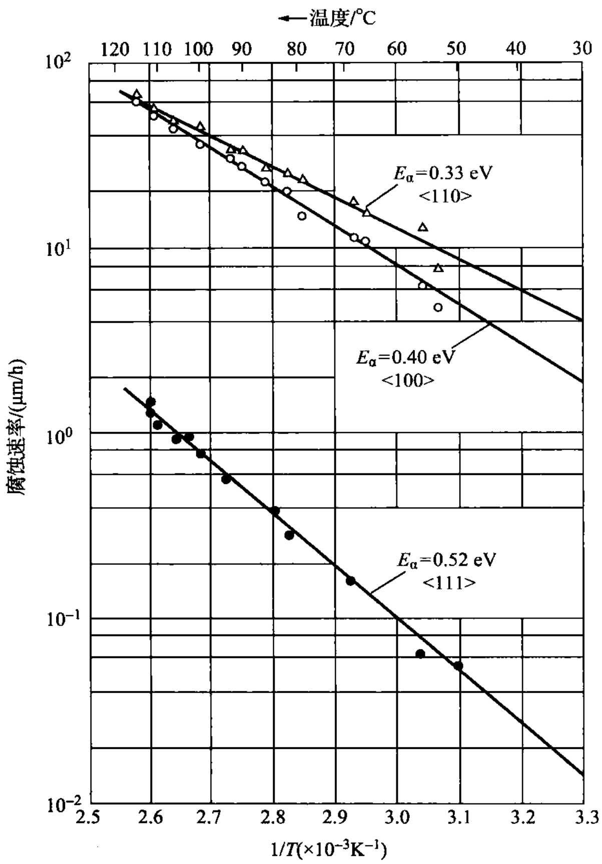


图3-34 各晶向垂直腐蚀速率和温度的关系：（100），（110）和（111）晶向，腐蚀液是EDP（133 mL H_2O，160g邻苯二酚，6g对二苯酰胺，1LED）

（100）面和（110）面的腐蚀速率排序在一定条件下也会反转，例如，使用50/200/8配比的乙二胺（55vol%）水溶液（ED/H_2O），在85℃下，当（100）晶面的腐蚀速率相同的情况下，硅的（110）面在KOH/H_2O腐蚀系统中的腐蚀速率比ED/H_2O腐蚀系统慢8倍，而（111）晶面的腐蚀速率则大8倍［Kendall，1985］。在腐蚀剂中加入醇类或者其他有机添加剂，通常会改变各晶面的相对腐蚀速率，Seidel等人发现在KOH中加入异丙醇后，<100>晶向的腐蚀速率下降了20%，而<110>晶向的腐蚀速率下降了90%。由于（110）晶面的腐蚀速率降低的程度较大，导致（100）:（110）的腐蚀率比反转。如果晶向没有对准将会显著改变腐蚀的速率，如［111］方向对准偏差超过1°，（111）晶面的腐蚀速率将增大300%［Seidel，1987］。

3.7.3.4 有选择性的各向异性腐蚀系统

在选择腐蚀剂时，需要考虑如下因素：

- 操作方便
- 无毒性
- 腐蚀速率适当
- 能得到希望的腐蚀底面拓扑结构
- 具有 IC 兼容性
- 能实现腐蚀自停止
- 和其他材料具有一定的腐蚀选择比
- 掩膜材料和厚度容易得到

表 3-11 列举了四种主要的腐蚀剂的特性，最常用的是 KOH、乙二胺邻苯二酚_水（EDP）和联胺。最近，四元氢氧化胺，如四甲基氢氧化铵（TMAHW）、四乙基氢氧化铵（TEAHW），逐渐得到了广泛应用。每种腐蚀剂都有其优缺点。NaOH 现在已经很少使用了。

氢氧化钾（KOH）。KOH 水溶液是最常见的各向异性腐蚀剂。使用 KOH 近饱和的水溶液（质量比 1：1）在 80℃ 的情况下可以得到平整光滑的 Si 腐蚀表面，(100) 晶面的腐蚀速率可以达到 1.4μm/min。在温度高于 80℃ 时，腐蚀速率的不一致性变得显著。KOH 腐蚀 Si 时，在 Si 表面会产生大量的气泡，Si 和 SiO_2 的选择比不是很好，KOH 和 IC 工艺不兼容（比如，在 KOH 中 Al 的引脚会被迅速腐蚀），而且，KOH 溅入眼睛会致盲。在 4M 的 KOH 中，低指数晶面的腐蚀速率最大值如图 3-35A 所示。

Herr（1991）发现在 6M 的 KOH 中，高指数晶面表现出最高的腐蚀速率，排序为(311)＞(144)＞(411)＞(133)＞(211)＞(122)，学者们还无法将这样的腐蚀速率排序和激活能联系起来，这一点和低激活能对应高腐蚀速率的理论（见图 3-34）不符。然而在较低浓度的腐蚀剂中，腐蚀的底面分解成一系列微面。通过大面积裸露晶面得到的试验结果和使用特殊掩膜进行测量得到的结果有很大的不同，垂直腐蚀速率要比侧向钻蚀速率快很多，各晶面的腐蚀速率排序也存在很大差异。这些结果表明，狭缝效应在各向异性腐蚀中扮演十分重要的角色。

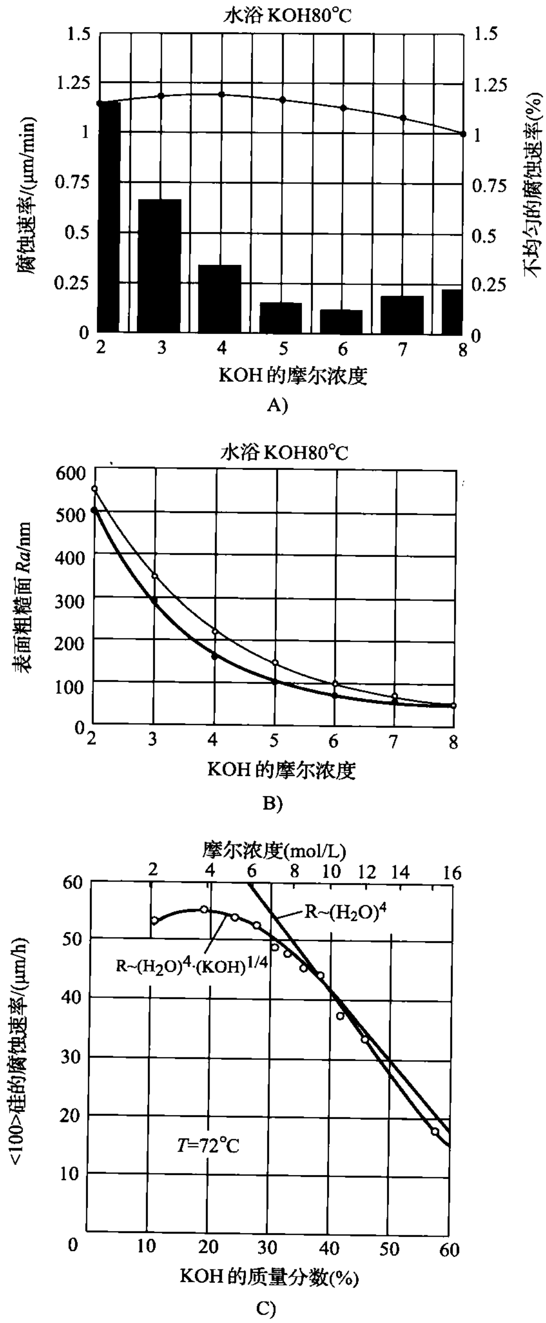


图 3-35 硅各向异性腐蚀

A）硅（100）晶面在 80℃ KOH 中的腐蚀速率（行）腐蚀速率的不一致性（列），可 KOH 的浓度相关。所有的低指数晶面的腐蚀最高速率出现在浓度为 4M 附近 B）硅（100）晶面在 80℃ 的 KOH 中腐蚀的表面粗糙度（*Ra*）和腐蚀时间（1h）的关系（细线）以及和腐蚀深度的关系（粗线） C）在 72℃ 时硅（100）晶面的腐蚀速率和 KOH 浓度的关系

如图 3-10 所示，垂直的（100）面只有 KOH 可以实现（不能选用 EDP 或 TMAH），并

且要在高选择比的反应条件下进行（低温、低浓度：质量分数为25%的KOH，60℃）。有趣的是，高浓度的KOH（质量分数为45%）在高温条件下（80℃）得到光滑的、可控的、可重复的80°侧壁表面，EDP腐蚀生成45°的侧壁，TMAH通常生成30°的侧壁［Palik等人，1985］。

除了KOH以外，其他氢氧化物也被用作腐蚀剂；包括NaOH、CsOH和NH_4OH。KOH的最大缺点就是碱性离子的影响，碱性离子对敏感的电子元器件的制造具有致命影响。

乙二胺邻苯二酚（EDP）。如果采用EDP（有时指EPW）作为腐蚀剂，可以选择多种掩膜材料（SiO_2、Si_3N_4、Au、Cr、Cu、Ag、Ta等），虽然EDP有毒，但是毒性小于联胺（见下文），它没有钾离子或者钠离子的污染，对SiO_2的腐蚀速率远远小于KOH，对硅和SiO_2的腐蚀选择比可达到5000：1，远大于在KOH中的最大腐蚀速率比400：1［Bean，1978］，对SiO_2的腐蚀速率为2 Å/min，而对Si的腐蚀速率为1μm/min。重要的是腐蚀速率对硼掺杂浓度的敏感性较KOH强。根据Barth（1984）的研究，在85℃的EDP溶液中，硅晶面腐蚀速率从高到低排序为：(110)>(411)>(311)>(511)>(211)>(100)>(331)>(221)>(111)。Petersen使用750mL的乙二胺和120g邻苯二酚，100mL水，在115℃下对Si的腐蚀速率为0.75μm/min，(100)：(111)腐蚀速率的比值为35：1［Petersen，1982］。

乙二胺可以引起呼吸道过敏，而邻苯二酚是有毒的腐蚀剂。这种材料还是一种光学上的致密介质，从而增加了试验员控制腐蚀停止点的难度，同时这种腐蚀剂老化得很快，当接触氧气时，腐蚀液迅速变成红褐色并失效。如果EDP在反应后迅速冷却，则会引起硅酸盐的沉淀。有时硅酸盐会在腐蚀过程中沉淀，从而影响腐蚀结果。水应该最后加入，因为加入水会造成腐蚀剂对氧的敏感度。所有的这些特性导致了这种腐蚀剂很难操作。

在腐蚀和掩膜方面，没食子酸胺和EDP相似但是更安全［Linde和Austin，1992］。没食子酸胺现在还很少使用，但是前景很好。没食子酸胺是由乙醇胺、没食子酸、水、吡嗪、过氧化氢和表面活化剂组成，在Si（100）晶面的腐蚀速率达到2.3μm/min，可以使腐蚀停止的硼掺杂浓度（$>3\times10^{19}/cm^3$）低于EDP，加入吡嗪和过氧化氢可以增大腐蚀速率，但是对表面粗糙度有负面影响。

氢氧化铵-水（AHW）。和四甲基氢氧化铵-水（TMAH） 人们一直在努力寻找一种和CMOS工艺兼容、非碱的、无毒无害的各向异性腐蚀剂，AHW混合液和TMAH混合液是选择之一。Kern使用AHW（9.7%）在85~92℃条件下硅（100）面得到0.11μm/min的腐蚀速率。Schnakenberg等人在质量分数为3.7%，75℃温度条件下，利用搅拌得到最好的腐蚀结果。在同样的腐蚀条件下，作者得到了选择比为1：8000的浓硼扩散自停止腐蚀结果（掺杂浓度为$1.3\times10^{20}/cm^3$）。

铵化的腐蚀剂没有被广泛使用主要有以下几点原因：低腐蚀率、引起表面粗糙（小丘）、蒸发快。

TMAH—$(CH_3)_4NOH$常被用作硅各向异性腐蚀剂。TMAH在130℃以下不分解，对于生产来说，这是相当重要的特性；它没有毒性、价格便宜、操作简单。TMAH溶液对二氧化硅和氮化硅掩膜表现出较好的选择性。鉴于此腐蚀剂对二氧化硅的选择性很好，因此在腐蚀前应该用HF除去自然氧化层。这种溶液在超净间中常被用来作为正胶的显影剂。质量分数为22%的TMAH在90℃的温度下对（100）晶面的腐蚀速率为1.0μm/min，对（110）晶面的腐蚀速率为1.4μm/min（腐蚀速率高于在EDP、AHW、联胺水溶液、四乙基氢氧化胺［TEA］，但是低于KOH）。(100)/(111)晶面的各向异性率在12.5~50之间［Tabata等人，

1992]。从制造各种不同的硅传感器和执行器的角度，浓度高于22%是理想的，因为浓度过低会导致腐蚀表面粗糙，尽管高浓度会导致腐蚀速率降低以及（100)/(111）选择性下降。Tabata（1995）研究了pH值受控的TMAH溶液，为了使得TMAH腐蚀铝的速率低于0.01μm/min，质量分数为22%的TMAH溶液的pH值应当低于12。在上述条件满足的情况下，硅（100）晶面的腐蚀速率为0.7μm/min。在腐蚀液中加入硅粉也可以抑制TMAH对铝的腐蚀［Reay等，1994］。当硼掺杂的浓度高于$1\times10^{19}/cm^3$时腐蚀速率变慢，当掺杂达到$2\times10^{20}/cm^3$时速度降低40倍。

联氨。联氨的水溶液对硅的腐蚀速率为2μm/min，使用的掩膜和EDP相同。(100):(111）腐蚀速率要低于KOH和EDP。联氨的水溶液中联氨（火箭燃料）的浓度过高会有爆炸的危险，并且联氨还有致癌的可能性，因此使用联氨时，要考虑其安全性。根据Mehregany（1988）的研究，50%配比的联氨溶液是稳定的，腐蚀Si得到的表面光滑，定义的边角清晰。联氨对SiO_2的腐蚀很弱，对于除了Al、Cu、Zn之外的金属都没有腐蚀作用。联氨其实不腐蚀铝，但是会导致硅表面粗糙。

3.7.3.5 硅表面粗糙度

硅的腐蚀速率与KOH浓度的关系如图3-35A、C所示［Seidel等人，1990]，可见浓度对腐蚀速率的影响不大，但其对表面粗糙度却有影响，图3-35B给出了KOH浓度与硅表面粗糙度*Ra*的关系，随着浓度的增加*Ra*持续降低，因此，通常使用高浓度的KOH（如7M）以获得光滑的腐蚀表面。但是如采用特别浓的KOH，（100）晶面腐蚀的时间越长，得到的晶面越粗糙，这可能是由腐蚀过程中产生的氢气泡造成的，气泡阻止了新的腐蚀剂接近硅表面，引起微掩膜效应，从而导致了腐蚀表面存在小丘状突起。所以，腐蚀过程中腐蚀液的搅拌对平均表面粗糙度的影响很大，搅拌能够将硅表面的氢气泡及时地去除，使得表面粗糙度降低一个数量级；Ohwada等人使用超声波搅拌法取得了很好的效果；Baum等人通过原子力显微镜观察使用低强度超声波搅拌KOH腐蚀的（100）表面，也得出了腐蚀表面显著改善的结论。此外，加入氧化剂，如氰化铁或者过硫酸离子，同样可以抑制硅表面产生小丘，Bressers等人在70℃的4M的KOH溶液中加入18mM的$K_3Fe(CN)_6$后有效地抑制了小丘的生成；Klaassen等人在质量分数为5%的TMAH中加入了5g/L的过硫酸氨后得到了同样的效果；Baum等人发现在KOH中加入氧或者异丙醇后，表面粗糙度的均方根值小于20nm，其研究表明，这些添加剂实际上导致了液体/气体/腐蚀表面的接触角变化。

宏观表面粗糙和微观表面粗糙的区别如插图3-7所示，宏观表面粗糙通常是指当暴露表面的中心腐蚀速率低于边缘的平均腐蚀速率时，腐蚀侧壁和（100）面的夹角增大，硅膜或者双端固支梁（微桥）的边缘比中心薄，差异会在1~2μm左右，当腐蚀深度达到10~20μm时，这个差异就相当可观了。微观表面粗糙度是指由表面缺陷

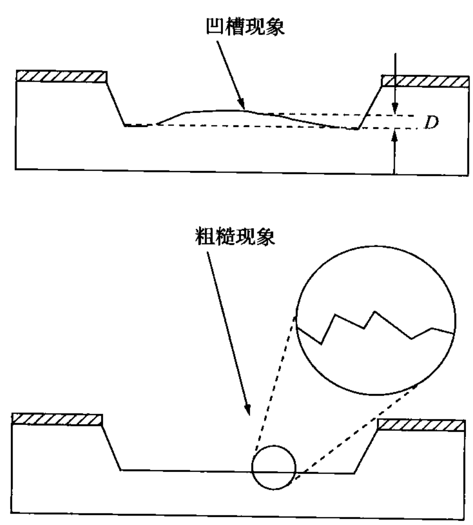


插图3-7 宏观表面粗糙（凹陷效应）和微观表面粗糙

引起的，缺陷会随着腐蚀深度的加深而增大，但是随着 KOH 溶液浓度的增大而减小，即使表面非常光滑的抛光硅片也会产生微观粗糙，图 3-35B 描述了这种短距粗糙。

3.7.3.6 各项异性腐蚀剂的掩膜

腐蚀穿通硅片（400 ~ 600μm）是一种很慢的工艺，通常需要几个小时（一般腐蚀速率为 1.1μm/min），这对腐蚀掩膜提出了很高的要求。Si/SiO_2的选择比为 30 ± 5，且随着温度的升高而降低，如，对于 7M 的 KOH，把温度从 80℃降到 60℃后，其选择比从 30 提高到 95。图 3-36 给出了 SiO_2在 60℃、质量分数为 35% 的 KOH 中的腐蚀速率，可达 80nm/h，所以在长时间的 KOH 腐蚀中不能使用二氧化硅作掩膜。实验表明，由于存在针孔，即使是 1.5μm 厚的氧化层也不能完成 380μm 厚硅片的穿通腐蚀（约 6h）。Kendall 等人的研究发现，热氧 SiO_2 在 KOH-H_2O 中的腐蚀速率不但与氧化层的质量有关，还和腐蚀容器、腐蚀液的老化程度等因素有关。此外，热氧 SiO_2 存在较大的压应力，因为在 Si 原子上的氧化层占据了相应单晶硅大概两倍的空间，此应力可能导致一些不良的后果，如去除硅片一面的氧化层后，硅片就会弯曲。常压化学气象淀积（APVCD）的 SiO_2会产生针孔，腐蚀速率比热氧 SiO_2快很多，虽然热退火能够消除针孔，但是其腐蚀速率仍然比热氧 SiO_2高 2 ~ 3 倍。作为掩膜材料，低压化学气相淀积（LPCVD）生成的 SiO_2和热氧 SiO_2质量相当。

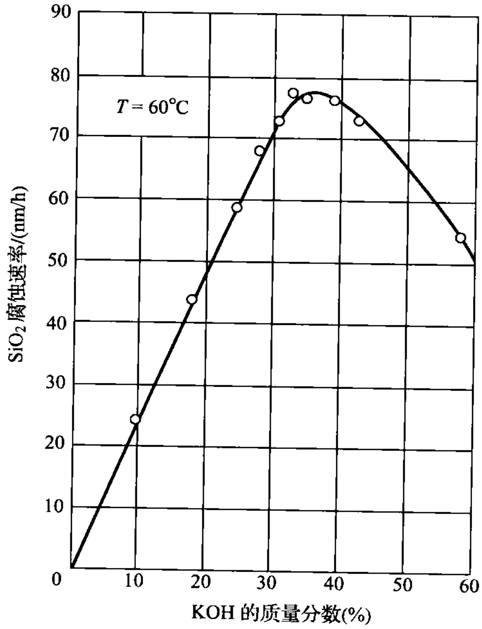


图 3-36 60℃时 SiO_2 腐蚀速率和 KOH 浓度的关系

LPCVD 淀积的氮化硅通常要比低密度等离子体淀积生成的二氧化硅更适合作为掩膜材料，氮化硅的腐蚀速率低于 0.1nm/min，400 Å 的氮化硅就足以抵抗 KOH 的腐蚀，所以长时间的 KOH 腐蚀采用高密度氮化硅掩膜。在 80℃的 7M KOH 溶液中 Si/Si_3N_4的腐蚀选择比高于 10^4。此外，氮化硅也是一种好的离子扩散阻挡材料，可以保护敏感的电学部件。氮化硅易图形化，且能在 CF_4/O_2等离子体中刻蚀，或者在 180℃的 H_3PO_4中以 10nm/min 的速率腐蚀。氮化硅膜通常存在 10^9GPa 的张应力。因此，氮化硅是 KOH 湿法腐蚀的最佳掩膜材料。

对于依赖掺杂的腐蚀过程，EDP 腐蚀是较好的选择，因为，SiO_2在 EDP 中的腐蚀速率比 KOH 中小两个数量级，可以忽略不计（小于 5 Å/min）。

综上所述，在各向异性腐蚀中，根据不同的腐蚀程度而选择使用氮化硅和二氧化硅掩膜。KOH 腐蚀 SiO_2的速率相对较高，可达到 1.4 ~ 3nm/min，Si_3N_4或 Au/Cr 被用作长时间 KOH 腐蚀的掩膜。这些掩膜还可以用来实现 [100] 晶向的腐蚀自停止，作为阻挡层抵抗过腐蚀，从而补偿硅片厚度变化。

3.7.3.7 背面保护

在多数情况下，硅的各向同性腐蚀或各向异性腐蚀时需要对背面进行保护。背面保护包括机械保护和化学保护两种。机械保护是指将硅片被放置在带有特氟龙图层的 O 形框架上，从而最大程度地减少对硅圆片的压力。在快速腐蚀时也可以将两个硅片背对背地粘在一起。

3.7.3.8 腐蚀速率和掺杂浓度关系

Si 腐蚀速率和 KOH 浓度的函数关系（72℃）如图 3-35C 所示，当浓度为 10% 时，得到的腐蚀速率最大（0.9μm/min）。对于绝大多数浓度，KOH 的腐蚀硅的速率符合如下拟合公式［Seidel，1990a、b］：

$$R = k[H_2O]^4[KOH]^{\frac{1}{4}} \tag{3-34}$$

Seidel 等人提出的腐蚀模型解释了腐蚀与水和 KOH 浓度的关系，同时也解释了为什么表 3-11 列举的腐蚀系统对于高硼掺杂（5×10^{19}/cm^3）的硅腐蚀变慢，其他杂质（磷，锗）也会降低硅的腐蚀速率，但是相应的掺杂浓度要高很多（见图 3-37）。硼掺杂一般使用离子注入（薄层）或者液相/固相源淀积（厚层 >1μm），这些掺杂层被用来作为腐蚀停止层。联氨或者 EDP 相对于 KOH 在（100）和（111）晶面的腐蚀速率较小（约 35），但也显示出对硼掺杂浓度较强的依赖性，当硼掺杂浓度高于 10^{20}/cm^3时，KOH 的腐蚀速率降低 5 ~ 100 倍，而在 EDP 中速度降低 250 倍［Bogh，1971］。在 TMAH 溶液中，当硅的硼掺杂浓度高于 4×10^{20}/cm^3硅的腐蚀速率降为 0.01μm/min。

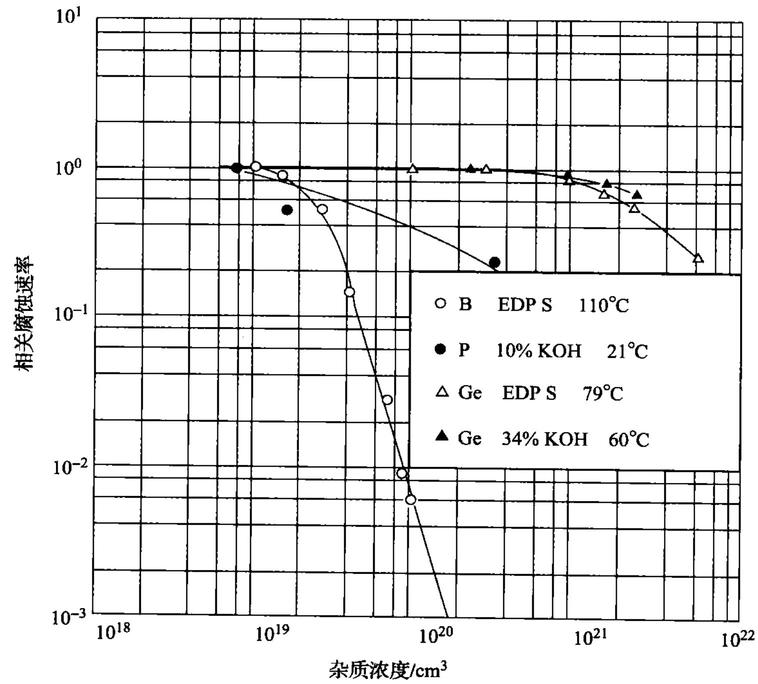


图 3-37 在 EDP 和 KOH 中硅（100）晶面的腐蚀速率和硼、磷、锗掺杂浓度的关系

表 3-11 四种不同的各向异性腐蚀剂特性

腐蚀剂/缓冲剂/温度	停止腐蚀	腐蚀率（100）μm/min	腐蚀速率比	批注	掩膜（腐蚀速率）
KOH（水）85℃ 44 g/100mL	B > 10^{20}/cm^3 腐蚀速率降低 20 倍	1.4	（100）/（111）为 400 （110）/（111）为 600	IC 兼容避免入眼，腐蚀氧化层较快，产生大量 H_2 气泡	光刻胶（室温下浅腐蚀）；Si_3N_4（1nm/min）SiO_2（28Å/min）

（续）

腐蚀剂/缓冲剂/温度	停止腐蚀	腐蚀率（100）μm/min	腐蚀速率比	批注	掩膜（腐蚀速率）
乙二胺临苯二酚（水）115℃750mL 120g/240mL	≥$7\times10^{19}/cm^3$腐蚀速率降低50倍	1.25	（100）/（111）为35	有毒，衰减快，必须排除O_2的影响，H_2少，有硅酸盐沉淀	SiO_2(1nm/min) Si_3N_4(1Å/min) Ta，Au，Cr，Ag，Cu不腐蚀，Al腐蚀速率0.33μm/min
四甲基氢氧化铵（TMAH）（水）90℃	$>4\times10^{20}/cm^3$	1	（100）/（111）在12.5～50之间	IC兼容，易操作，平整的腐蚀结果表面，研究的较少	SiO_2腐蚀速率比LPCVD（100）Si_3N_4腐蚀速率低4个数量级
N_2H_4（水，异丙酮）100℃ 100mL/100mL	$>1.5\times10^{20}/cm^3$腐蚀停止	2.0	（100）/（111）为10	有毒，易爆浓度为50%适合	SiO_2（<2Å/min）多数金属膜适合，不腐蚀Al

注：表中所列的只是典型的例子。

几种对腐蚀停止机理的模型如下，其中Seidel等人提出的腐蚀模型对腐蚀结果的解释最合理。

1. 有若干试验结果表明，掺杂导致硅表面容易被氧化。高硼磷掺杂的Si在KOH中可以形成较薄的自然氧化层，硼氧化层和硅表面起初生成的氢氧化物不溶于KOH或者EDP腐蚀剂中，而硼掺杂引起硅张应力，增加了结合力使得钝化氧化层在高掺杂浓度下更易生成。硼掺杂后的硅缺陷浓度高（滑移晶面），从而加速了腐蚀剂对硅的腐蚀。

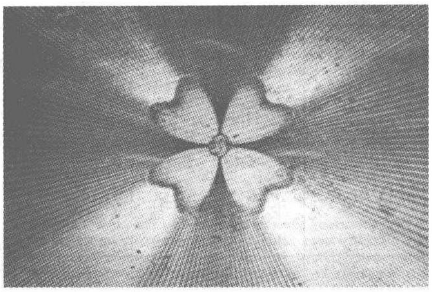
2. Si氧化过程中生成的电子在后来的反应［反应式（3-2）中H_2的生成］中是必须的。当空穴浓度超过$10^{19}/cm^3$时，这些电子和空穴结合，这样腐蚀反应会停止。Seidel等人的模型符合这种解释。

3. 由于硼原子较小，当硅原子进入到硅晶格时，在高硼掺杂的区域由于应力的作用，硼原子（高于$5\times10^{19}/cm^3$）更容易进入原子空隙，B-Si键起到了固定栅格作用。当掺杂浓度很高时，高的键能将阻止腐蚀。这个假说和第一条相似，区别在于不存在氧化作用。

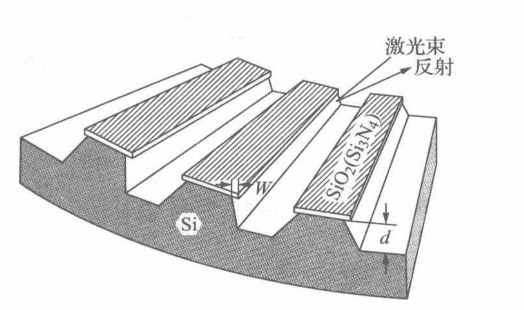
3.7.3.9 对准图形

由于晶向是影响腐蚀的关键，通常硅片的平边角度精度在±1°左右，因此，在整个工艺中，光刻对准起着至关重要的作用，一般需要对准图形来辅助，如图3-15所示的侧壁陡直的沟槽，可以辅助确定掩膜方向。沿此思路，Ciarlo（1987）在硅片上腐蚀出一系列3μm长、8μm宽的沟槽，以0.1°的间隔按车轮形状展开，这些图形分布在硅片边缘，腐蚀深度达100μm，然后通过测量该图形的钻蚀量就可以确定正确的晶向，对准精度优于0.05°。

为了获得晶向和腐蚀速率的详细数据，Seidel等人（1990）使用了一组间隔为1°的车轮状图形，还做了间隔为0.1°的细分，掩膜材料是由SiH_4和NH_3在900℃下反应生成的CVD-Si_3N_4，图3-38A是<100>晶向的腐蚀图形，临近车轮中心的钝化层下的硅完全被钻蚀掉，留下裸露的硅区，暴露的硅图形的径向长度决定于晶向，导致掩膜下硅的总钻蚀程度不同，因此，看起来像“花朵”一样，该结果只能初步定性地了解不同晶向的腐蚀速率。为了得到准确定量的钻蚀速率，可以用光学线宽测量仪测量悬空钝化层的宽度W（如图3-38B所示），激光的反射可以确定晶面，椭偏仪可以测量掩膜的腐蚀情况。通过这种方法，测量了95℃的EDP（470 mL水，1 L乙二胺，176g邻苯二酚）和78℃的质量分数为50%的KOH溶液中<100>、<110>片的腐蚀速率，如图3-39所示，图中用极坐标系来表示实际晶面



A)

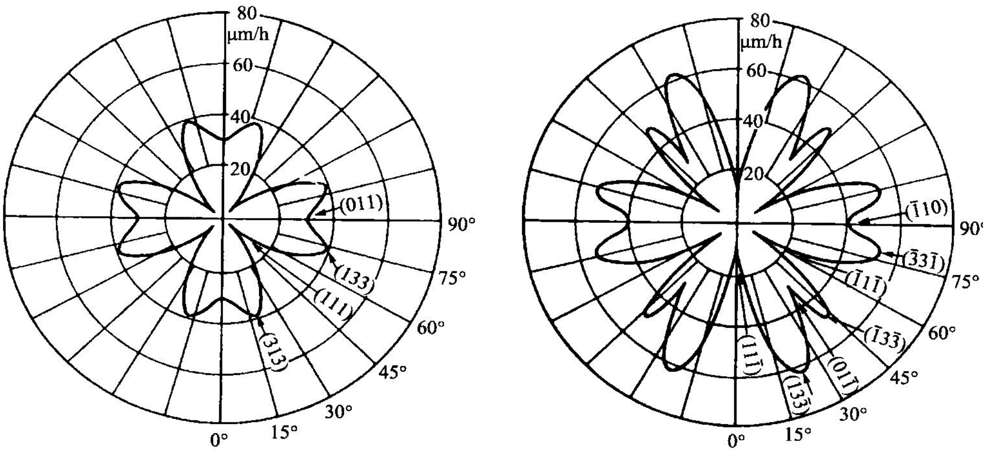


B)

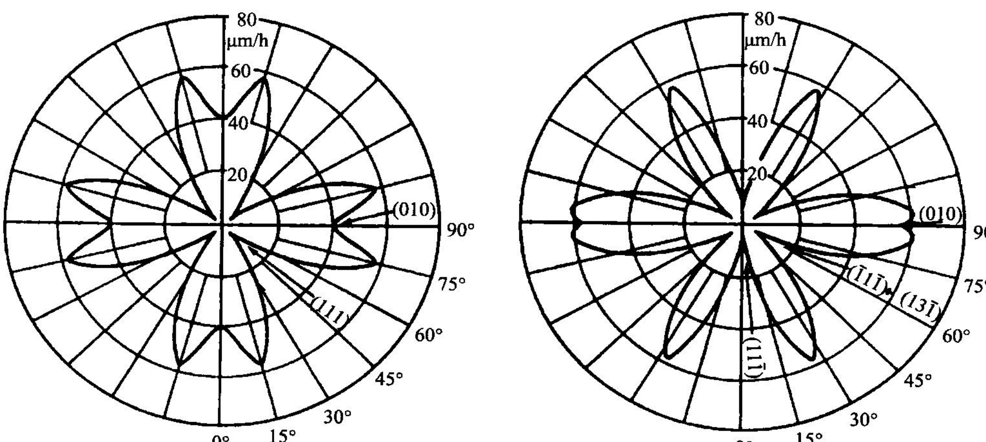
图 3-38

A）用 EDP 对 < 100 > 晶向的硅片作以车轮形掩膜图形的腐蚀

B）车轮形掩膜图形的腐蚀的截面图。通过对 W 的测量可以绘出侧蚀率的极坐标图



A)



B)

图 3-39 不同晶向下的侧向钻蚀速率

A）95℃ EDP（470mL 水，1L 乙二胺，176g 邻苯二酚 B）78℃ KOH（质量分数为 50% 溶液）。左为 < 100 > 晶向，右为 < 110 > 晶向

的法向速率，即极坐标系中某点到原点的距离代表了那个方向的腐蚀速率。这里值得注意的是 {111} 晶面上出现的最小腐蚀深度。KOH 腐蚀的最大腐蚀速率非常明显，EDP 和 KOH 的腐蚀速率和对准误差都呈线性关系，EDP 的 {111} 面腐蚀深度的最低点处的曲线要比 KOH 陡峭，其差异决定了在 EDP 腐蚀中晶向的对准要远比 KOH 的要求高。以上结果很好地解释了腐蚀的各向异性。

各向异性腐蚀的特性，还可以通过测量带有倾斜表面的硅片的垂直腐蚀得到，但是，试验结果和前一种方法有较大差异 [Herr 和 Baltes，1991]，带有倾斜表面的无掩膜硅材料的腐蚀速率要比带掩膜的硅腐蚀快很多，腐蚀后露出的晶面也不同。Herr 等人认为裂缝效应在各向异性腐蚀中扮演了重要角色。Elwenspoek 等人提出的模型解释了狭缝效应，即当腐蚀剂处于小狭缝中和循环更新较差的情况下时，腐蚀速率降低且各向异性增加。

3.7.4 化学腐蚀模型

3.7.4.1 简介

由于影响腐蚀的因素很多，如：温度、搅拌、图形尺寸（即狭缝效应）、KOH 浓度、酒精及其他添加剂、表面缺陷、复合介质、表面活性剂、pH 值、阳离子等，所以文献中报道的硅各向异性腐蚀速率往往存在较大差异，特别针对高指数晶向。为了更好地掌握这些参数对腐蚀速率的影响，需要开展进一步的实验，并开发相应的腐蚀模型。

研究者已经提出了几种各向异性腐蚀模型，建立了硅的各种晶体特性与硅各向异性腐蚀之间的相互联系。下面将列出这些模型并详细介绍 Seidel 模型和 Elwenspoek 模型（1993，1994）。

1. 据观测，硅 {111} 晶面上暴露在腐蚀剂中的原子浓度最高，其原子排列如插图 3-8 所示，在晶面下方有三个化学键，这些键很有可能被表面的 OH 键和氧在化学上隔离，从而降低腐蚀速率。

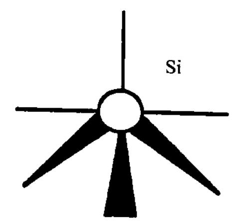


插图 3-8 在 {111} 表面下原子的三个背键

2. 研究表明，腐蚀速率与可获得的化学键的密度相关，所以具有高密度化学键的表面腐蚀得更快 [Price，1973]，硅和其他金刚石结构的有效化学键密度排序为：{100}：{110}：{111}，比为 1：0.71：0.58。然而，Kendall（1979）指出，硅各向异性腐蚀的程度很高（如可高达 400）而键密度的变化仅为两倍，所以化学键密度对腐蚀速率的影响不大。

3. 根据晶面的氧化速度，Kendall（1979）解释了 {111} 面腐蚀速率低的原因，主要晶面氧化速率的顺序是 {111} > {110} > {100}，在腐蚀过程中 {111} 面可以被很好地保护起来，而非 {111} 面上的原子间距大，所以这一现象在其他面上不会出现。但在最常用的 KOH－H_2O 溶液中，腐蚀速率顺序却是：{110} > {100} > {111}。

4. Glembocki 提出的模型，认为各向异性是取决于不同硅表面的激活能和背键结构之间所存在的差异。

5. Seidel 模型支持上面的解释。他们设计了详细的试验来解释各向异性腐蚀的过程，基本原理是不同晶向上的与背键相关的表面态具有不同的能级。

6. Elwenspoek（1993，1994）等提出，不同表面的原子光滑度决定腐蚀速率的各向异性。他从光滑表面动力学来分析，{111} 面具有原子量级的粗糙度，是由成核势垒所控制的，

而在粗糙表面则不存在该势垒，后者腐蚀速率要快几个量级。

至今，还没有模型能解释清楚酸性介质导致各向同性腐蚀，而碱性介质导致各向异性腐蚀的原因。希望本节内容能够激发人们研究硅电极上发生的更精确的电化学反应。对于腐蚀模型来说，模型的精确化，对编写预测能力更强的硅腐蚀软件代码具有极高的价值。

3.7.4.2 Seidel 模型

Seidel 模型是一个基于硅/电解液界面的能级波动模型，假设在腐蚀过程中，在硅导带中有电子的注入。当未加偏压时，将硅片浸入碱性电解液后，由于同本身的费米能级相比较，H_2O/OH^- 的氧化还原对费米能级较高，所以过剩的负电荷在表面积累，即功函数的差别得到均衡。这样，无论是 p 型还是 n 型硅，在固/液界面处能带边缘都会出现向下的弯曲（见图 3-40A、B），p 型硅的向下弯曲更为明显，因为在固体和电解液接触面上，其初始费米能级有较大差别。

接下来，氢氧根离子引起硅表面氧化，在此过程中消耗水并释放氢，使用拉曼光谱方法可以观察到硅酸盐微粒。Palik（1985）假设具有如下的详细反应步骤：

$$Si + 2OH^- \rightarrow Si(OH)_2^{2+} + 2e^-$$

$$Si(OH)_2^{2+} + 2OH^- \rightarrow Si(OH)_4 + 2e^-$$

$$Si(OH)_4 + 4e^- + 4H_2O \rightarrow Si(OH)_6^{2-} + 2H_2$$

反应式（3-4）

总体的硅氧化反应消耗了开始时注入到导带中的四个电子，这些电子由于受向下弯曲能带的影响而靠近表面，Raley 等人（1984）最先提出了所发生的是四个电子的注入而不是混合电子与空穴对机制的证据。假设质子或水的还原反应是速率的决定因素，且四电子注入导带机制存在，作者解释了腐蚀速率是由空穴浓度决定的这一现象，注入的电子是高度还原性的，与水反应形成氢氧根和氢：

$$4H_2O + 4e^- \rightarrow 4H_2O \qquad 反应式（3-5）$$

$$4H_2O \rightarrow 4OH^- + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 4OH^- + 2H_2$$

反应式（3-6）

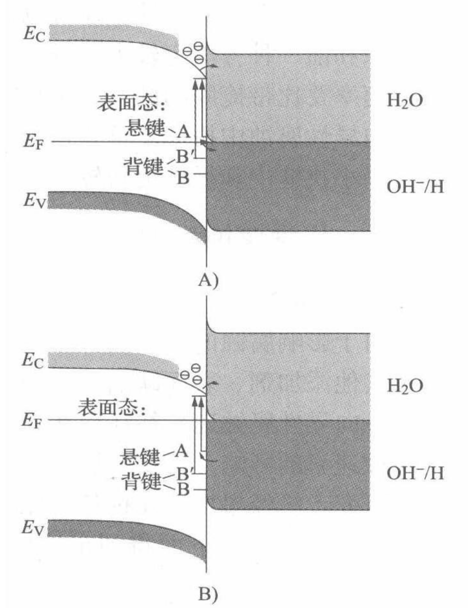


图 3-40　适量掺杂的硅/电解液界面的能带模型（电解液的 pH > 12）：A）p 型硅　B）n 型硅
假设在无偏压和照明的条件下，能量尺度函数（电化学中常用的饱和甘汞电极作为参考电极（SCE）），要注意的是，由于 p 型硅自身费米能级较低，从而具有更强烈的能带弯曲。为简便起见，这里只说明了一种与悬键和背键相关的表面态的能位图；实际上，在反应过程中还会有新的表面态出现，当单个悬键和背键具有不同的能量时，新的 Si-OH 键形成

在反应式（3-6）的氧化步骤中，氢氧根离子直接在硅表面形成，并参与氧化反应，而溶液中的氢氧根离子不起主要作用，因为它们会被硅表面所带的负电荷所排斥，而在表面原位形成的氢氧根离子则不需要克服排斥力。以上分析可以解释在 OH^- 离子浓度为 0.034mol/L 的 EDP 溶液中的腐蚀速率接近于在 OH^- 离子浓度高出 100 倍的 5 ~ 10mol/L 的 KOH 溶液中的腐蚀速率得到证实。反应式（3-6）中产生的氢分子对反应有抑制作用，添加表面活性剂可以置换出氢分子。

支持包含4个水分子反应［见反应式（3-5）］的证据来自于实验，在高浓度的KOH溶液中，硅的腐蚀速率与水的浓度的1/4次方相关［见式（3-34）和图3-35C］。

腐蚀曲线与KOH浓度的关系不大（约1/4次方），这支持了氧化反应中的OH^-离子大多数是从水中产生的假设。在EDP溶液中也可以观察到水对硅腐蚀速率的剧烈影响，当水摩尔浓度高达60%时，腐蚀速率有明显增加。整个反应式（3-4）中来自于Si-O键的驱动力为193 kcal/mol，Si－Si键只有78 kcal/mol。而K、Na、Li及阳离子，如$NH_2(CH_2)_2NH_3$的作用可以忽略不计。

反应式（3-5）中的四个电子分两步注入导带中。在｛100｝晶面，每个表面原子中的两个悬键先与四个氢氧根离子中的前两个反应，在此过程中，两个电子被注入到导带中。由于氧原子带有强的负电性，这两个成键的氢氧根与硅原子组合，从而降低了硅背键的强度（如插图3-9），当另外两个氢氧根离子靠近时，新的两个电子（Si-Si背键上）被注入到导带中去，Si－OH与这两个附加的氢氧根离子形成氢氧化硅复合物。Seidel等人（1990）认为从背键中激发两个电子到导带的过程是速率控制的关键，对于｛100｝晶向，在此过程的激活能大约有0.6eV。

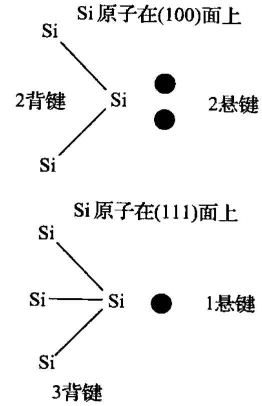


插图3-9 悬键

图3-4给出了背键的电子与禁带中的界面态的联系。假设这些表面态的能级随晶向的不同而改变，那么｛111｝的能级最低，而背键的激活能对应从表面态激发到导带中的电子的活性。对于｛111｝面，由于背键的能级最低，所以此晶向是最难被腐蚀的。｛111｝面开始时，只有一个悬键可与氢氧根离子进行反应，在第二个速率限制步骤中包括断开三个较低能级的背键，单个键合的氢氧根离子的负电性所带来的能级升幅，要低于｛100｝面上的硅原子表面的两个氢氧根所造成的能级升幅，所以，｛111｝硅原子背键表面态能量较低。其他晶面上与背键/表面态对应的能级高，因此｛110｝面上腐蚀速率高。Elwenspoek等人并不赞同这个“2－3背键”的解释，他们指出，｛110｝面与｛111｝面一样，硅原子也有三个背键和激活能，而实验结果却相反。Seidel等人认为，对于｛111｝和｛110｝面，背键和表面态相关能级可能不同。另一个支持｛110｝面有高腐蚀速率的观点是，｛110｝面与隧道方向相对应，水分子较容易穿透。

各向异性腐蚀中，最后通过扩散将反应物Si（OH）移走。在高浓度溶液中，Si（OH）产生很快，在它未扩散前，会形成类SiO_2复合物，实验中可以观察到晶片表面有白色残渣出现［Wu等人，1985］。因此，腐蚀液必须保证高pH值，以使$Si(OH)_4$反应产物具有溶解性并去除硅表面自然生成的氧化物。由硅酸盐化学特性可知，当pH高于12时，两个质子分别从$Si(OH)_4$中分离出来，其反应如下：

$$Si(OH)_4 \rightarrow SiO_2(OH)_2^{2-} + 2H^+ \qquad \text{反应式（3-7）}$$

$$2H^+ + 2OH^- \rightarrow 2H_2O \qquad \text{反应式（3-8）}$$

乙二胺腐蚀液中的邻苯二酚作为复合体形成的媒介，将反应产物（例如$Si(OH)_4$）转化成更复杂的阴离子。

$$Si(OH)_4 + 2OH^- + 3C_6H_4(OH)_2 \rightarrow Si(C_6H_4O_2)_3^{2-} + 6H_2O \qquad \text{反应式（3-9）}$$

Abu－Zeid等人（1985）通过实验证明了扩散控制对EDP腐蚀速率的作用，由于氢氧根离子必须通过复合硅反应物层扩散［见反应式（3-9）］，研究发现腐蚀速率取决于硅的有

效暴露面积和几何形态（狭缝效应）。在腐蚀过程中，把硅片放置在支架上并且快速搅拌溶液可以减小扩散层的厚度。对 KOH 溶液来说，搅拌对腐蚀速率没有明显影响，但是搅拌可以去处氢气泡，从而减少表面粗糙度。

式（3-34）中，KOH 中的酒精对腐蚀速率的影响主要取决于水的相对浓度和 pH 值的变化，酒精本身并不参与反应。当在 KOH/水腐蚀剂中添加酒精时，{110} 面和 {100} 面的腐蚀速率颠倒，这可以从酒精覆盖硅表面的角度来理解。在 EDP 中，酒精并无影响，由于 EDP 的分解并不完全，故人们可以自由调节水浓度而不明显改变 pH 值。

Seidel 等人认为存在以下反应：

$$SiO_2 + 2OH^- \rightarrow SiO_2(OH)_2^{2-} \qquad \text{反应式 (3-10)}$$

当 KOH 的质量分数达到 35% 时，腐蚀速率和质量分数呈现线性关系。在更高浓度时，腐蚀速率随着水浓度的平方而降低，表明了水在该反应中起一定作用。Seidel 等人假设当 pH 值高时，硅表面积累了大量负电荷（SiO_2的电位零点是 2.8），将氢氧根离子驱走，而水则占有其位置并参与反应。速率降低的另一个原因是：在高浓度 KOH 溶液中，当 KOH 浓度增加时，氢氧根浓度不是持续增加的。SiO_2在 KOH 中的腐蚀速率比在 EDP 中高三个数量级，Si/ SiO_2的腐蚀速率比随着温度和溶液的 pH 值的升高而降低，这是因为 SiO_2腐蚀速率的激活能（0.85eV）更高，并与氢氧根浓度呈现线性关系，硅的腐蚀速率则主要取决于水的浓度。表 3-12 给出了水浓度和 pH 值对腐蚀过程的影响。

表 3-12 水浓度和 pH 值对硅腐蚀速率的影响

	$-H_2O+$	$-pH+$
SiO_2腐蚀速率	无影响	$-\Leftrightarrow+$
Si 腐蚀速率	$-\Leftrightarrow+$	轻度影响
溶解度	无影响	$-\Leftrightarrow+$
Si/SiO_2腐蚀速率比	$-\Leftrightarrow+$	$+\Leftrightarrow-$
扩散影响	$-\Leftrightarrow+$	$+\Leftrightarrow-$
残留物形成	$-\Leftrightarrow+$	$+\Leftrightarrow-$
p^+ 腐蚀停止	$-\Leftrightarrow+$	$+\Leftrightarrow-$
p，n 腐蚀停止	$-\Leftrightarrow+$	$+\Leftrightarrow-$

当 KOH 浓度在 10% ~60% 时，经验公式（3-34）得出的腐蚀速率 R 与实验数据吻合。

$$R = k_0\,[H_2O]^4\,[KOH]^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{E_a}{kT}} \tag{3-35}$$

Madou 给出了不同 KOH 浓度和温度下硅的腐蚀速率（μm/h）和 SiO_2的热生长速率（nm/h）。拟合参数值为 $E_a = 0.595$eV，$k_0 = 2480$m/h（mol/L）－4.25（<100>硅），$E_a =$ 0.6 eV，$k_0 =$ 4500m/h（mol/L）－4.25（<100>硅）。对 SiO_2 腐蚀来说，激活能为 $E_a = 0.85$eV。

在“腐蚀自停止技术”一节中，我们将看到，Seidel 模型也适用于如下现象：浓硼掺杂时，所有碱性腐蚀剂对硅的腐蚀速率大幅度减少，此时决定腐蚀速率的导带电子不再被限制在表面，因此反应基本停止。

Seidel 模型的主要内容可以总结如下（见表 3-12）：

1. 减少水可以限制腐蚀速率。
2. 硅氧化需要的氢氧根离子是由水在硅表面的还原反应产生的。溶液内的氢氧根离子

对腐蚀没有贡献，因为它们被带负电的表面所排斥。硅的腐蚀速率取决于水分子浓度，阳离子对腐蚀速率的影响很小。

3. 假设硅氧化物的分解是与氢氧根离子发生完全化学反应。SiO_2的腐蚀速率取决于电解液的 pH 值。

4. 在硼掺杂浓度大于 $3\times10^{19}/cm^3$时，硅开始被分解，电子不再被限制在表面，从而防止了氢氧根离子在表面形成，腐蚀得以停止。

5. 阳极偏置也可以防止电子在表面的累积，从而导致腐蚀停止于 p+材料中。

第4点和第5点会在硅自停止技术的章节详细讨论。这个模型特别适用于低指数晶面（例如：{nnn}，$n<2$），在此晶面上，高腐蚀速率总是对应于低激活能。但是对于高指数晶面（例如：{n11}，{1nn}，$n=2, 3, 4$），Herr 等人发现激活能和腐蚀速率没有关系，所以只能主要依赖于经验数据。

在较早由 Gandhi（1968）和 Kern（1978）提出的机理中，硅氧化反应机制是：空穴注入到 Si 中（可以提高硅的氧化态）、硅元素氧化的烃机化作用、硅反应产物的络合作用和反应产物在腐蚀液中的溶解。在此机制中，腐蚀液必须提供空穴、氢氧根离子以及络合媒介，而且与硅反应产物结合后在腐蚀液中是可溶的，如邻苯二酚形成可溶性的 Si $(C_6H_4O_2)_3^{\ 2}$基团。虽然 Seidel 等人提出的基于硅/电解液表面能级的最新模型，能给出更令人满意的结果，但是旧的模型也还有一定的市场。

3.7.4.3 Elwenspoek 模型

Elwenspoek 等人（1993，1994）提出了基于晶体生长理论的硅各向异性腐蚀模型。他们认为，Seidel 模型不能够清楚地解释 {110} 面为何有很快的腐蚀速率，因为 {110} 面同 {111} 面一样有三个背键，腐蚀速率也应该同样缓慢。各向异性腐蚀的激活能取决于所使用的腐蚀系统，例如，当溶液的 pH 值相同时，KOH 中腐蚀比 EDP 中要快。Seidel 等人把这归因于扩散在 EDP 中的作用要大于 KOH 中的作用。而 Elwenspoek 等人则指出，至少对于腐蚀速率低的情形而言，腐蚀速率不是由扩散决定的，而是由表面反应决定的，当存在表面反应时，扩散的影响是次要的，类似于在低压 LPCVD 反应器中的淀积。

Elwenspoek 等人指出在晶体腐蚀和生长的并行反应中，生长速率低的晶面腐蚀速率也低。自由能是理解生长和腐蚀过程的关键，自由能是指与在光滑的单晶平面上的临界晶核形成的相关能量，即与岛（生长）和洞穴（腐蚀）的产生相关。材料的腐蚀和生长开始于台阶上的具有活性的结点，结点位于原子与晶体形成的键和与液体成键的数量相等的位置，反应动力学取决于这些结点的数量。而在单晶腐蚀速率的讨论中，这一影响至今仍被忽略。

在原子级光滑表面生成半径为 r 的岛或者孔穴（在各向同性材料中为圆形）的过程中所涉及的自由能变化 ΔG 由下式给出：

$$\Delta G = -N\Delta\mu + 2\pi r\gamma \tag{3-36}$$

其中，N 是组成岛或从孔穴中移去的原子数量，$\Delta\mu$ 是在固态硅原子和溶解态之间的化学电压差，γ 是台阶自由能。

式（3-36）中台阶自由能在不同结晶表面不同。在 Si 网格中一个标准的 {111} 面没有结部位（每个原子有三个背键，一个悬键），而在 {001} 面每个原子有两个背键和两个悬键，即每个位置都有结部位。因此在 {111} 面上形成吸附孔穴对需要消耗能量，三个键必须被打破，只有一个重组。在 {001} 面，则完全不同，吸附孔穴对的形成不需要消耗能

量，必须断裂2个键以便从｛001｝面上移走一个原子，但是可以通过在表面上放置一个原子恢复到原状态。在晶向为（hkl）的晶体切面上，由kT（绝对温度下Boltzmann时间常量）划分的每个原子的键合强度ΔE，被普遍作为晶面的Jackson因子，表示为：

$$\alpha = \frac{\Delta E}{kT} \tag{3-37}$$

在足够低的温度下，当熵的作用可以忽略时，$kT\alpha$正比于台阶自由能γ，吸附孔穴对的数量正比于exp（$-\alpha$），在低温下的｛111｝晶面上这个数字很小，但在｛001｝晶面上，无论任何温度下都为1。在极低温度下，｛111｝面的原子排列光滑，｛001｝面的原子排列粗糙。式（3-36）中N可以进一步写为：

$$N = \pi r^2 h\rho \tag{3-38}$$

其中，h是台阶高度，r是孔或岛的直径，ρ是固态材料密度（每cm^2的原子数目）。代入（反应式3-36）可得，

$$\Delta G = -\pi r^2 h\rho\Delta\mu + 2\pi r\gamma \tag{3-39}$$

其中，$\Delta\mu$是正的计数值，γ为正。

图3-41中显示了ΔG与r的关系。

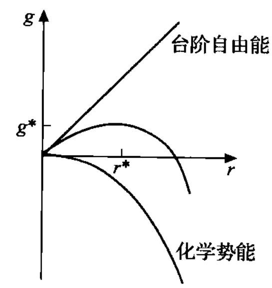


图3-41 基于式（3-39）中ΔG与r的关系图

式（3-39）给出了最大值的条件，

$$r^* = \frac{\gamma}{h\rho\Delta\mu} \tag{3-40}$$

在r^*处，自由能可以表示为：

$$\Delta G^* = \Delta G(r^*) = \frac{\pi\gamma^2}{h\rho\Delta\mu} \tag{3-41}$$

此时，光滑晶面上出现具有临界尺寸的岛或孔，一旦晶面上偶然形成的孔的深度小于r^*，它则有可能被填充而不是继续加深，一个过于小的岛将会溶解而不是继续增长，因为能导致自由能减少。当$r=r^*$时，岛或孔将不再演进。但是当$r>r^*$时，岛或孔继续生长直到整个层被填充或去除。上面理论中，直接从平面晶向（如｛111｝）移走原子似乎十分困难，因为孔增加了系统的自由能，且孔很有可能被临近的原子填充而不是移走。平面晶面腐蚀速率R的增加正比于：

$$R \sim \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \tag{3-42}$$

由于ΔG^*与γ^2成比例，不同晶向具有不同的激活能，腐蚀速率和激活能都是各向异性的。如果$\frac{\Delta G^*}{kT}$值很大，腐蚀速率将会非常慢，就像未饱和状态［见式（3-41）］。$\Delta\mu$和γ都取决于温度和腐蚀剂类型，为理解腐蚀速率的改变、各向异性程度和对温度的依赖等提供线索，同Seidel模型相比，这个模型应用更广泛。化学反应能障碍和液体中的输运机制是各向同性的，最显著的各向异性效应来源于台阶自由能（粗糙面上不存在）而不是面自由能。不过，面自由能和台阶自由能是相关的，与平坦的表面相比，那些有着高面自由能的晶面对应小的台阶自由能，反之亦然。这两个参数的最重要区别在于台阶自由能在粗糙表面时为0，而面自由能保持一定值。

面生长和腐蚀速率与ΔG^*成一定比例，假设有组成台阶的高自由能的面，其生长和腐

蚀速率比低自由能面要慢得多。初步分析表明，金刚石结构中只有（111）面为光滑面，{100} 和 {110} 面由于重构或吸附的作用，所以激活能比较低。另外，粗糙晶面生长和腐蚀速率与 $\Delta\mu$ 成比例。当 r 为 0 时，由光滑面变为粗糙面的转变温度叫做粗糙转换温度 T_R，大于这个温度时，晶体在微观尺寸下是粗糙的，因为台阶自由能等于 0，粗糙的晶体表面生长和溶解的速率与 $\Delta\mu$ 成比例，比在平面发生的过程要快。有缺陷的晶体（如表面有断层）腐蚀更快，其速率正比于 $\Delta\mu^2$。

当表面温度与粗糙化温度 T_R 相差不大时，需要考虑热平衡条件。实际上，大多数条件下，腐蚀远远未达到热平衡，因此表面会粗糙化。只有当溶液过饱和程度或不饱和程度很高，或热生长岛或孔恰好是临界晶核的条件下，会发生动力学粗糙化过程。当过饱和或不饱和程度大于 $\Delta\mu_c$ 时，生长和腐蚀机制从形核能垒变为直接生长和腐蚀机制。可以表示为：

$$\Delta\mu_c = \frac{\pi f_0 \gamma^2}{kT} \tag{3-43}$$

其中，f_0 是给定晶面中一个原子所占的面积。

生长和腐蚀速率开始与化学电压差成比例，当不饱和程度足够高时，即使 {111} 面都可以发生各向同性腐蚀，实际上在酸性溶液中也如此。如果不饱和程度达到 $\Delta\mu^* \ll kT$ 时，就可以突破成形核能垒。每个单原子孔可以看作是热能变化产生的数量巨大的核中的一个。某些面可能具有可比于粗糙表面的腐蚀速率，称为动力粗糙化。如果所有表面都是动力粗糙的，则腐蚀速率为各向同性。

各向同性腐蚀需要动力粗糙条件，因为腐蚀速率不再由形核能垒所决定，而是由溶液和化学反应中传输机制所决定。为了验证这个模型，Elwenspoek 等人指出，当用酸性腐蚀剂长时间腐蚀或者溶液的传输受到限制时，可以降低不饱和度，当不饱和程度非常小时，存在一个各向同性腐蚀向各向异性腐蚀的转变。目前还没有证据表明，酸性腐蚀剂比碱性腐蚀剂更容易导致不饱和。Elwenspoek 模型可以很好地验证腐蚀速率的对准误差。掩膜接近光滑面的对准误差意味着台阶的产生，晶核不被腐蚀。倘若台阶距离不大，且由于台阶密度与对准误差程度有关，腐蚀速率也应该与对准误差有关，那么形成新孔的概率很大。Seidel 模型已经观察到腐蚀速率接近 <111> 晶向，而 Elwenspoek 模型在光滑表面和粗糙表面分类上则有点模糊，初步分析仅将 {111} 面归为低温下光滑。在这种情况下，Elwenspoek 模型比起其他模型来没有优势。基于如下假设，每个模型都有对 {111} 面低腐蚀速率的解释，当减少表面自由能时，表面物质很可能发生重建或吸附，从而可以产生一些面，如 {001} 和 {110}，其激活能较低。考虑腐蚀剂影响时，还需要更多有说服力的热力学数据来估计需要的 $\Delta\mu$ 和 γ 值。

3.7.4.4 硅的各向同性和各向异性腐蚀

与碱性腐蚀相反，使用酸性腐蚀剂，如 HF 腐蚀硅，反应需要空穴的参与。在无光照条件下，浸入 HF 中的 n 型硅电极由于缺少空穴将不会被腐蚀，而同样的电极在碱性介质中则很容易被腐蚀。放置在 HF 中的 p 型电极，在适当偏压作用下也会产生空穴，所以即使在无光照条件下也会被腐蚀。对 HF 溶液来说，Ghandi 和 Kern 模型 [Kern，1978；Ghandi，1968] 主要依赖于空穴的注入。在价带模型中，假设则表明，硅/电解液的界面能在酸性溶液中与在碱性溶液中有很大差别。硅/电解液界面能取决于 pH 值的原因并不直观。相反，在改变单位 pH 值的条件下，由于大多数半导体氧化物及许多覆盖氧化层的半导体（如硅）

的平带电压和水溶液中 H_2O/OH 对的费米能级，都可以被认为是变化了 59mV，同样地，可以认为界面能取决于 pH 值。由于 Si-F 键的负极性比 Si-OH 键的负极性要大，人们有可能期望背键表面态在 HF 介质中有较高提升，使得碱性溶液中更有可能存在电子注入机制。这里将详细分析硅电极在酸性溶液中的价带模型以澄清事实，图 3-42 是通过测量不同 pH 值水溶液中的 n 型硅电极上的阻抗得到的价带模型，根据 mott-schottky 绘制阻抗测量来确定平带电压对 pH 值的依赖关系，可以看出，当 pH 为 2.2（点电荷为零）时，酸性介质中硅电极的导带能级 E_{CS} 和价带边沿 E_{VS} 计算出的值分别为：0.74eV ：SCE（饱和氧化汞电极）和 -0.36eV：SCE（饱和氧化汞电极）。

在图 3-42 中，假设在开路时，价带会向上弯曲，所以，价带中的空穴被驱赶到接触面上，以便与 Si 原子或电解液中的媒介进行反应。由于目的是腐蚀硅，所以只对消耗硅本身的反应感兴趣。在光电化学电池中，减少与电解液中媒介的反应，增加与空穴的反应十分重要。对 n 型硅来说，空穴可以①由溶液中的氧化剂注入（如在 HF 溶液中增加含氮的酸）；②光照射适当偏压下的 n 型硅片，由电解液/半导体界面提供；③通过电离产生，即在 n 型硅电极上加上有效高反偏电压发生齐纳击穿。对于 p 型硅片，即使在无光照的情况下利用空穴导电机制，一个小的正向偏压就可以提供晶格氧化所需的所有空穴。绘制平带电压与 pH 值的关系曲线，可以用来解释在酸性介质和碱性介质中反应方式的差异。每单位 pH 值的变化，在硅价带图中变化小于 59mV，而实际变化值只有 30mV。图 3-43显示了随着 pH 值的增加，溶液能级的升高速度比半导体能级的升高速度要快，导致了在碱性介质中，当与 OH^- 相关的填充级更接近于导带时，发生电子注入；而在酸性溶液中，氧化还原系统的填充级与价带相交，将更有助于空穴的反应。在酸性溶液中，与导带边缘 E_{CS} 相比，氧化还原对处于较低位置，这就解释了图 3-43 中为什么价带向上偏移。在酸性介质中发生的各向同性腐蚀，反应开始于价带中的空穴，等价于 Si - Si 键断裂。这样，在不同晶向中，表面态相关背键的相对位置并不重要，所有面以同一速率腐蚀。可见，界面能的研究对理解在酸性介质中发生各向同性腐蚀和在碱性介质中发生各向异性腐蚀的原因很有帮助。

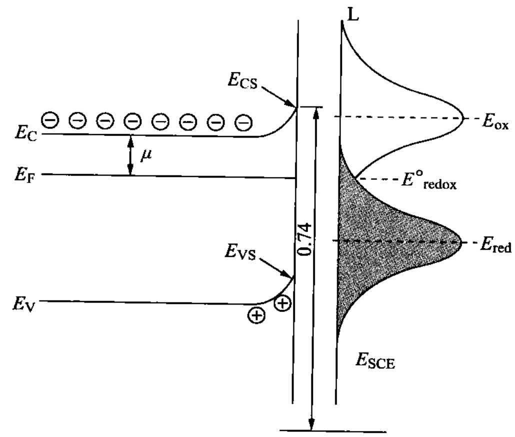


图 3-42 pH = 2.2 时 n 型硅价带图（无偏压和照明）。参考点为 SCE。在图 3-40 中，没有给出能量数值；这里我们只提供了导带边缘的实际位置，E_{CS} = 0.74 eV（SCE）和价带边缘 E_{VS} = 0.74 eV - 1.1 eV = -0.36 eV（SCE）（1.1eV 是硅的禁带）。这些数值使用 Mott-Schottky 方法绘制［Madou 等人，1980］。费米能级和导带底部的距离由 μ 给出。

目前关于酸性和碱性介质中有不同反应的解释还不够完善，惟一可以确定的是溶液中氧化还原电位可以用钟状弯曲的宽度来描述，如当氧化剂和还原剂浓度相同时，氧化剂和还原剂作用下的钟状结构弯曲有相同高度，如图 3-42 和图 3-43 所示。由于无法确定反应中表面上氧化还原反应物质的密度，所以对表面能的理解很有局限，显然以上的模型描述有过于简

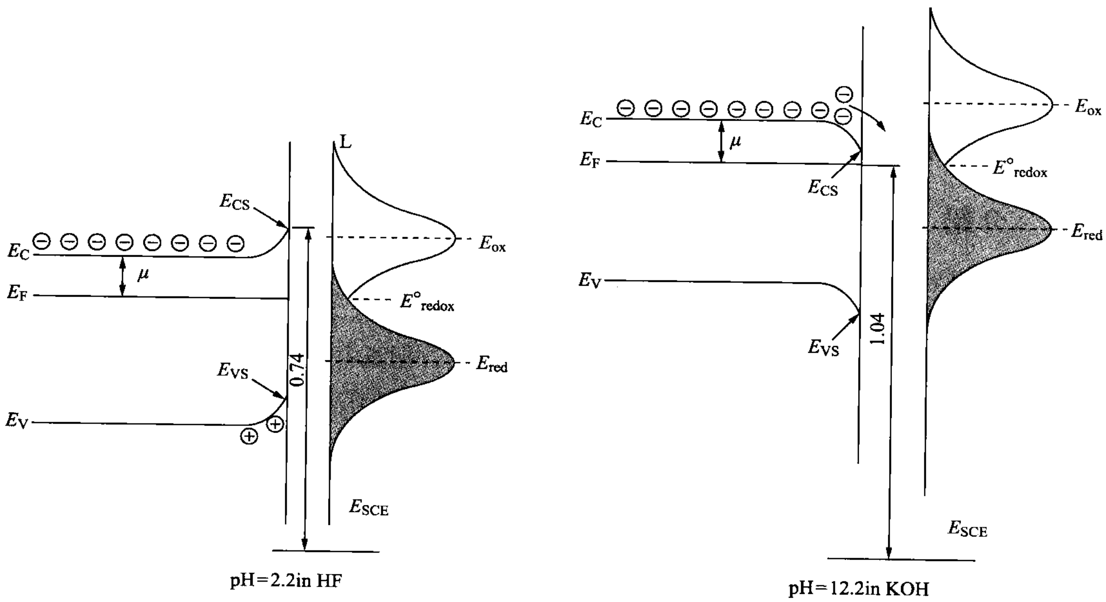


图3-43 在低pH和高pH值时，硅/电解液界面能带模型的比较。每增加10单位pH值，氧化还原程度增加600mV，但硅的能带仅仅移动了300mV。这就导致了不同的能带弯曲和反应机制，即，碱性溶液中的电子注入（各向异性）和酸性溶液中的空穴注入（各向同性）。

化；光电流倍增实验可以证实，硅在HF中的溶解过程可能同时包括导带和价带，在价带中，由光照产生的一个或两个空穴足够驱逐一个硅［Brantley，1973］单元，这意味着剩余电荷被注入到导带中去了。可以说，导带机制更适用于碱性腐蚀剂，空穴机制更适用于酸性溶液。

关于不同硅晶面的腐蚀模型的研究还在进行中。比如，Hesketh等人（1993）尝试通过使用KOH和CsOH对硅进行腐蚀实验，计算表面自由能，从而对硅不同晶面的腐蚀速率建模。表面自由能可以用面上每平方厘米中表面键的数量表示，用键密度与键能量的乘积来估算，如果Si单位单元尺寸为5.431 Å，和Si-Si键能量为42.2 kcal/mol，那么表面自由能ΔG与N_B的关系式如下：

$$\Delta G = \frac{N_B}{2} \times 2.94 \times 10^{-19} \frac{J}{m^2} \tag{3-44}$$

虽然Hesketh不能解释CsOH和KOH中存在的腐蚀差异（他们认为阳离子对腐蚀速率有影响），但是，他们对所有低指数晶面，如{100}、{110}和{111}以及高指数晶面，如{522}，计算得到的面自由能服从晶向最小值的关系。在低指数晶面上，每单元面积内产生的表面能量和低腐蚀速率较低。Hesketh等人用表面键密度加面上键密度来表示总的键密度，在对CsOH和KOH研究后，可以得到主要晶面的腐蚀速率的排序：{311}，{522}>{100}>{111}，即具有高键密度的表面腐蚀更快，这意味着腐蚀速率可能是表面有效电子数的函数。Hesketh的结果与Seidel模型一致，但是还不清楚总键密度与背键的表面态能之间的关系如何，且Hesketh模型没有考虑键的角度。但是，Elwenspoek认为，面自由能实际上并不决定各向异性。Consult Sundaram等人（1993）对硅在联氨腐蚀的研究和Palik（1985）提出的重掺杂硅的腐蚀停止机制都详细解释了硅/电解液界面能。

还有很多关于Si腐蚀速率建模的研究，硅电极腐蚀的半导体电化学还是主要工具，其

详细论述见 Morrison（1980）的文献，UIUC 开发的腐蚀模拟器可在网上下载 http：//mass. micro. uiuc. edu/research/completed/aces/index. html。

3.8　半导体在偏压和光照作用下的腐蚀

3.8.1　介绍

以上所提到的各向同性腐蚀和各向异性腐蚀，都是在开路且屏蔽了光照的情况下进行的，没有考虑加偏压或光照条件。在图 3-44 的循环伏安图中，当外加电压为静止电位 V_r时，阳极和阴极电流相等且符号相反，所以，外部电流为 0，但这并不表示在电极表面不发生宏观变化，阳极和阴极电流可能有部分化学反应差异。考虑到在开路状态下，硅在 HF/HNO_3 溶液中为各向同性腐蚀，阳极局部反应同半导体的腐蚀有关：

阳极：　$Si + 2H_2O + nh^+ \rightarrow SiO_2 + 4H^+ + (4-n)e^-$　　反应式（3-11）

$SiO_2 + 6HF \rightarrow H_2SiF_6 + 2H_2O$　　反应式（3-12）

而阴极局部反应与 HNO_3 的减少有关：

阴极：　$HNO_3 + 3H^+ \rightarrow NO + H_2O + 3H^+$　　反应式（3-13）

现在我们来研究硅片在施加偏压和光照条件下的腐蚀情况。为简化条件，首先考虑在无氧化剂溶液的情况，此时所有空穴都是从半导体内部产生的。在包含 HF 的溶液中，n 型硅阳极的溶解需要向表面供应空穴，对反偏的 n 型片来说，空穴很少会出现在表面，除非在很高的反偏电压下，阳极可以有效引起碰撞电离或齐纳击穿（图 3-44A）。另一方面，对界面进行光照，在空间电荷区产生空穴，并由电场将其推向半导体/电解液界面（图 3-44B）。在正向上，硅导带中的电子减少了溶液中氧化物。即使在没有光照且阳极偏压很小的情况下，p 型硅仍有高的阳极电流（图 3-44C），这里的电流是由空穴移动产生的。在光照作用及反向偏压下，p 型的电极会产生阴极光电流（图 3-44D）。在光照条件强度较低的情况下，对 n 和 p 型来说，光电流稳态与光照强度呈线形关系。p 型硅产生阴极光电流（粒子被由表面光照产生的电子消耗，如氢的形成）而 p 型硅产生阳极光电流（粒子被由表面光照产生的空穴氧化，晶格本身还是溶液中成分可被消耗）。图 3-45 中显示了有空穴注入氧化剂存在的条件下，n 型和 p 型硅的基本循环伏安图。

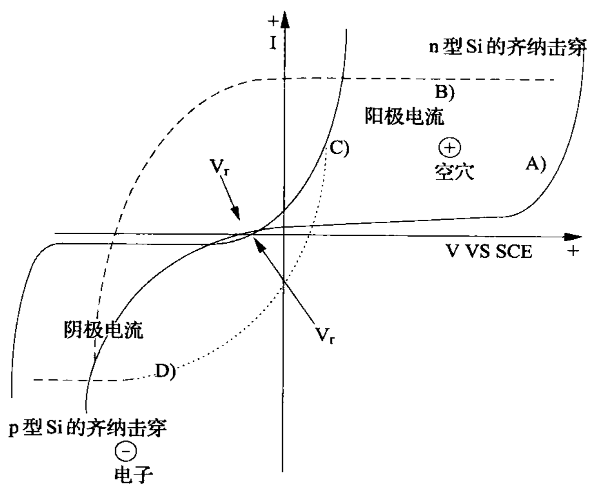


图 3-44　HF 溶液中，在缺少空穴注入氧化剂条件下，n 型和 p 型硅的基本循环伏安图（I vs. V）：A）无光照下 N 型硅；B）光照下 N 型硅；C）无光照下 p 型硅；D）光照下 p 型硅。如果反应在黑暗进行，由硅电极决定的剩余电位 U_r 对 n 型，p 型来说相同，则 U_r 也应相同。为了更清楚了解这个图，我们选 U_{rs}来区分：实际上，在 HF 中 p 型和 n 型硅的 U_r 是相同的。

在无光照下，最明显的效应发生p型硅电极上，价带中的空穴注入增加了阴极暗电流。通过改变氧化物浓度或种类测量出的电流能量，可以用来估算不同各向同性硅腐蚀剂的腐蚀效率。当n型硅在光照条件下消耗时，光腐蚀发生（图3-44B）了，这一现象已经成为研究长效光电子化学电池的障碍。后面，我们将利用光腐蚀做电化学抛光来形成微孔和大孔层。

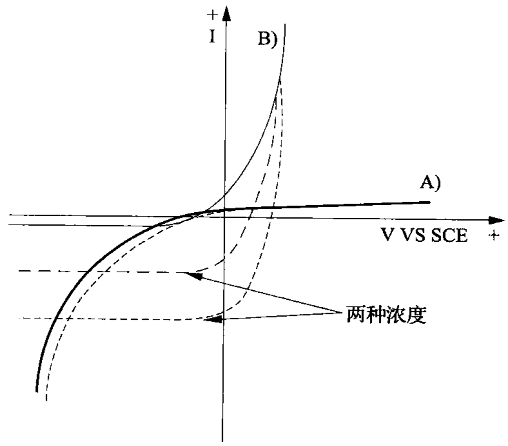


图3-45　在HF溶液中，当空穴注入氧化剂（如HNO_3）存在的条件下，n型和p型硅的基本循环伏安图：A）无光照条件下n型硅；B）无光照条件下p型硅。p型电极上阴极暗电流有明显增加。电流能量与氧化剂浓度成比例。

3.8.2　电解法抛光和多孔硅

3.8.2.1　电解法抛光

光电化学腐蚀（PEC腐蚀）涉及电解液中的光腐蚀过程，而半导体通常在黑暗中是化学稳定的，即没有空穴注入氧化剂（如图3-44所示）。图3-33中的系统可以实施光照半导体电极实验。在强光下，忽略几百毫伏的电位平移，n型和p型硅的阳极曲线相同（图3-46），

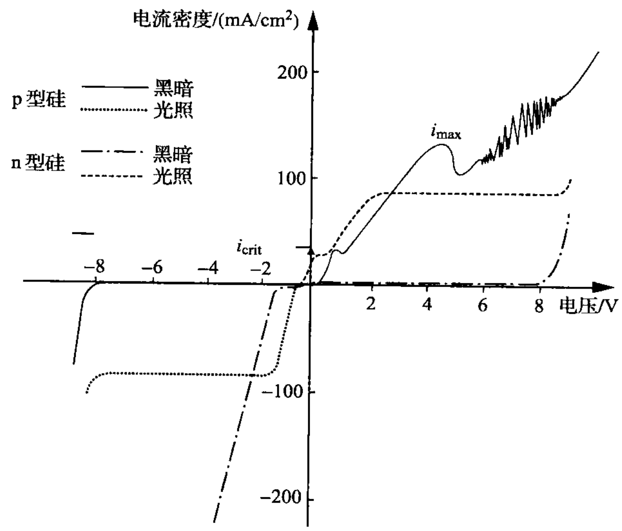


图3-46　循环伏安图

由于两种情况是等价的，因此这里描述的腐蚀过程同时适用于正向偏压的 p 型硅和光照下的 n 型硅。图 3-46 中，阳极曲线有两个极点，分别用 i_{CRIT}和 i_{MAX}描述。第一个极点 i_{CRIT}表示反应中硅的部分分解：

$$Si + 2F^- + 2h^+ \rightarrow SiF_2 \quad \text{反应式 (3-14)}$$

$$SiF_2 + 2HF \rightarrow SiF_4 + H_2 \quad \text{反应式 (3-15)}$$

在采用 HF 溶液浓度高且电流密度低的情况下，可生成多孔硅，同时伴有氢。当电流密度高于 i_{CRIT}时，电荷供应限制向质量迁移限制转变，当电压在电流密度等于 i_{MAX}的位置时，出现多孔层分层和光电解法抛光。

由于化学反应物在溶液中的分解速率受到限制，所以 HF 在电极表面被消耗，电极表面的空穴电荷增加。因为表面突起的电流密度比较高，所以比表面凹陷更易于溶解，表面会变光滑；也就是发生了电解法抛光。电解法抛光可以用来平滑硅表面或使硅外延层变薄。由图 3-46 可以看出，电流密度大于 i_{MAX}时，硅表面先生成氧化物，从而导致阳极光电流的减少（解释了极点 i_{MAX}的出现），在 HF 的作用下，直到氧化物生成复杂可溶性氟化物的溶解速率和氧化物生长速率达到稳定状态。氧化物的生成和溶解的非线形关系可以用来解释图 3-46 中阳极曲线上的振荡部分。

3.8.2.2 多孔硅

Uhlir 在 1956 年首先观察到多孔硅的形成，由此产生了很多新结构，从量子结构、渗透薄膜、光致发光和电致发光器件到制造厚 SiO_2 和 Si_3N_4 薄膜。多孔硅中有两种小孔：微孔和大孔径，尺寸变化达三个数量级，且其形成机制互不相同。多孔硅的重要性质有：

- 沿晶体分布的 20Å ~ 10μm 尺寸的孔
- 硅上存在很大的宽长比（约 250）的孔，而且长达几个毫米的距离 [Lehman，1993]
- 多孔硅有很高的反应性，非常高的氧化和腐蚀速率
- 多孔性随电流密度的改变而改变

以上是多孔硅在微加工和量子结构中的基本属性。

用电解法抛光形成的多孔硅，其微孔依赖于阳极电流密度和 HF 浓度。在硅溶解过程中，速率限制的关键步骤是质量传输和空穴供应，决定着表面形态。多孔硅更容易在高 HF 浓度和低电流（n 型硅弱光照强度）的条件下形成，此时电荷供应受到限制。而多孔硅的腐蚀则更倾向于低 HF 浓度和高电流（n 型硅强光照强度），此时质量传输受到限制。当电流密度低于 i_{MAX}（图 3-46）时，空穴在表面消耗，而 HF 在电解液/电极界面积累，纯空穴的密集网络形成。在多微孔结构中的量子局限作用导致空穴的耗尽，使得电化学反应具有自调节作用，人们已经用这一机制来解释此状态下多孔硅层（PSL）的形成。透射电子显微镜（TEM）下可以很好地观察到 PSL 中的孔结构，其厚度可以用红外显微镜（IR）来监控。多孔层结构主要取决于原片的掺杂程度和腐蚀时的光照条件。在光照下腐蚀时，孔的尺寸会减少，相同条件下，p 型硅上孔的直径比 n 型硅上孔的直径要小得多，由硅氢化物和氧化物组成。孔的直径范围一般由 40 ~ 200Å。活性孔材料可以被迅速腐蚀和氧化，在氧化环境（1100℃，氧气中 30min，可以产生 4μm 厚薄膜）下加热可以导致多孔硅被氧化（OPS）。氧化发生在整个孔体积中，并且在普通硅上生长几百纳米 SiO_2 的时间内，可以得到几微米厚的 SiO_2 层。多孔硅密度低且保持单晶性，可以为硅外延层的生长提供合适的衬底，还可以用来在 IC 上制造绝缘层和 SOI 片子。多孔硅可以通过反应式（3-11）和反应式（3-13）来

进行化学合成，但这样更要注意化学抛光和多孔硅形成条件的区别。在化学抛光中，由于反应面交替作为阳极反应式（3-11）和阴极反应式（3-13），所以腐蚀并没有区别。在作为阳极和阴极时，如果表面没有被很快转换，那么电荷将有时间在表面移动，这样最初的阳极将长时间保持作为阳极，对应表面某处的阴极也保持阴极来使得整个反应呈中性。优先腐蚀将会发生在局部阳极，从而造成表面粗糙和形成多孔硅的。任何不均匀性，如表面的氧化物和弯曲，也可能增加腐蚀优先性。与电化学手段制造的 PSLs 不同，化学腐蚀多孔硅薄膜的厚度是自限的。

多孔硅除了在绝缘和 SOI 片制造上的应用，还被广泛应用于其他领域中，如使用电化学参考电极的卢金毛细管、高表面积气体探测器、湿度探测器、硅微加工中的牺牲层等。目前 PSL 又呈现光致发光和电致发光的特性，所以光放射多孔硅（LEPOS）已经产生。因为其具有间接带隙，所以从常规硅中发射的可见光十分微弱。用绿色激光（氩气）照射多孔硅会发射红色辉光。如果一个 LEPOS 器件可以与其他硅上结构组成单片电路的话，那么在微光学、光子数据传输和处理上可以跨出巨大的一步。为了解释在 0.5 eV 时，LEPOS 的吸收边缘与体硅相比的蓝移现象和室温下的光致发光现象，Searson 等人（1993）假设了多孔硅的能带表，其价带比体硅低，能带为 1.8eV。量子结构不仅可以用来解释 PSL 的形成，也可以用来解释其显著的光学特性。Canham 认为硅丝与量子线有同样的效果，尺寸低于 5nm 才能发生明显的量子效应，多孔硅毫无疑问可以达到这个尺寸。在高温下使用 NH_3 可能制造出厚 Si_3N_4层。但即使厚度达到 13μm，薄膜也没有应力，这同具有化学计量比的 LPCVD 氮化层正好相反。

量子现象已经加入了多孔硅的研究中，多孔硅代表了一种未来制造量子器件的简单方法，孔的尺寸可以被光强度和电流密度影响。基于多孔硅的光学生物传感器已经出现，多孔硅薄膜在白光反射频谱上呈现法布里-珀罗干涉条纹，当生物分子作为识别元素被化学吸附到多孔硅表面且受到合适互补对作用时，结合发生，并且可以在法布里-珀罗干涉条纹上观察到移动。Lammel 等人（2000）制造了基于多孔硅的可调光学滤波器，可以用在反射和传输模式上。折射系数由空隙比与整个多孔硅体积比决定，由于多孔性可以通过改变电流密度来调节，通过电流密度来制造不同指数多孔硅的多层堆积（理论上，指数范围在 1.6 ~ 2.1 之间的都可以通过这种方法得到）。多孔硅面可以由衬底次表面电解法抛光得到，在化学释放过程中，由于内部应力，两个悬挂臂自动将多孔硅层从表面提升，悬挂臂提供的 Cr/Ni 加热线使滤光层启动，通过热双压电悬挂臂来使独立的多孔硅层倾斜，这里需要波长扫描。Lammel 通过使用该过程，从而得到可见光范围内 20nm 波长的分辨率。图 3-47 显示了多孔硅光学滤波器的 SEM 照片。

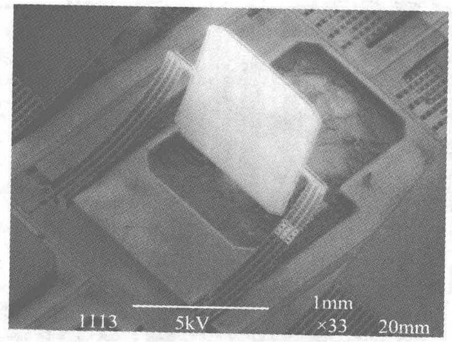


图 3-47　多孔硅光学滤波器。包含多层光学干涉滤光层的多孔硅微板独立结构的 SEM 图。波长可以通过倾斜微板来调节，使用集成热力双压电片的微执行器。倾斜角度是执行器 DC 电压作用的结果。这个滤波器元件可以用来构造一个微频谱仪。

作为微孔的补充，大孔隙硅也可以在 HF 溶液中，通过光照或偏压下的电极腐蚀来制备。由于大孔尺寸大于 10μm，所以使用扫描电子显微镜（SEM）就可以观察到。一般来说，两种类型的孔同时存在，微孔通常覆盖在大孔的侧壁，尺寸有三个数量级的差别。造成该差别的原因并不是不规则形状孔的分布问题，而是二者形成机制的不同。

已经报道过，在 2.5% ~5% 的 HF 溶液中，在高电压（>10V）、低电流密度（10mA/cm^2）的情况下，有光照和无光照条件时的 n 型硅中大孔隙或微孔的电化学腐蚀 [Levy-Clement，1992]。在后一情形中，硅的齐纳击穿（电场强度大于 3×10^5 V/cm 时）也会引起空穴形成。

当阳极电压比形成微孔时所加电压高很多时，在轻掺杂 n 型硅中会形成大孔隙 [Zhang，1991]。通过使用孔初始模式，大孔隙实际上可以在任意所需要的位置生成，对比图 3-48A 和图 3-48B，可以看到这个奇特的效应 [Lehmann，1993，1996]。使得与表面垂直，深度可达到整个圆片的厚度，且深宽比达 250 的孔的制备成为可能。而这些微孔的尺寸大于 5nm，因此孔的形成机制不能再用毛细孔中量子制约下空穴的耗尽来解释。与多微孔硅相似，速率限制的关键步骤是质量传输还是电荷供应，决定了分解过程产生的表面形态。对孔的形成来说，需要再一次研究电荷损耗模式。大孔隙的形成与微孔的形成一样，都是自调节电化学机制。在 n 型硅片中，孔壁中空穴的损耗引起的钝化过程限制了反应的继续发生，而孔末端则

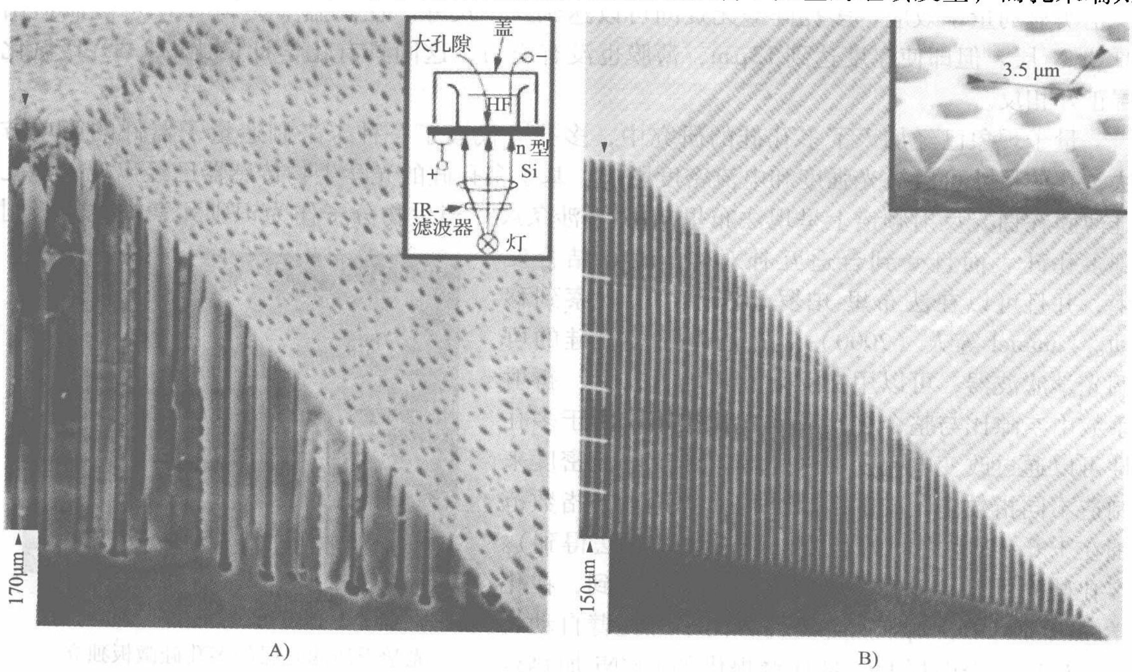


图 3-48 大孔径硅；随机形成和局部大孔径

A）随机：n 型样品的表面，截面和 45°角图（$10^{15}/cm^3$ 磷掺杂）显示了大孔径的随机形成模式。在开始的几分钟，阳极加 10V 偏压，然后加 149min3V 电压可以促使小孔开始形成。通过调节背面照明使电流密度恒定保持在 10mA/cm^2。电解液为 6% 的 HF 水溶液。右上图显示了用来做阳极电镀的系统 B）局部：n 型样品的表面，截面和 45°角图（$10^{15}/cm^3$ 磷掺杂）显示了大孔径的预定形成模式（3V，350 min，2.5% HF）。孔的生长是由标准平板印刷形成的规则深坑和接下来的碱性腐蚀所引起的（右上插图）。为了测量由深度决定的生长速率，电流密度在 45min 内周期性地保持在 5mA/cm^2，然后在 5min 内保持在 3.3mA/cm^2。这个减少导致了孔直径的周期减少，如图中白色标记显示。

继续收集空穴，反而促进了分解，同时又没有钝化层来保护。孔末端与多孔壁惟一的关键不同点在于它们的形态和分布位置。由光或齐纳击穿产生的空穴被孔末端收集，由于弯曲半径的影响，孔底部的弯曲电场比平面要大得多，表面上的每个凹陷或凹点都初始化了孔的生长，从而导致高电流密度和局部腐蚀的增强。n 型硅的齐纳击穿和光照会产生不同孔的形态。如果空穴是击穿引起的，形成的是带有尖梢的分支孔（图 3-49A）。而光照和产生空穴作用下，则产生大末梢半径的无分支孔（如图 3-49B 所示[⊖]），是偏压、掺杂密度和几何形态共同作用下的结果。重掺杂密度或尖锐孔末端将会降低击穿所需偏压，所以大孔隙更趋向于尖锐末端。由于每个末端将引起新的击穿和空穴的形成，所以原始孔末端的位置变化与其他孔没有关系，将有可能形成孔分支，树状孔也可以观察到。光照条件下，由于击穿电场强度对空穴载流子产生的影响不大，所以孔的半径会变大且保持未分支状态。

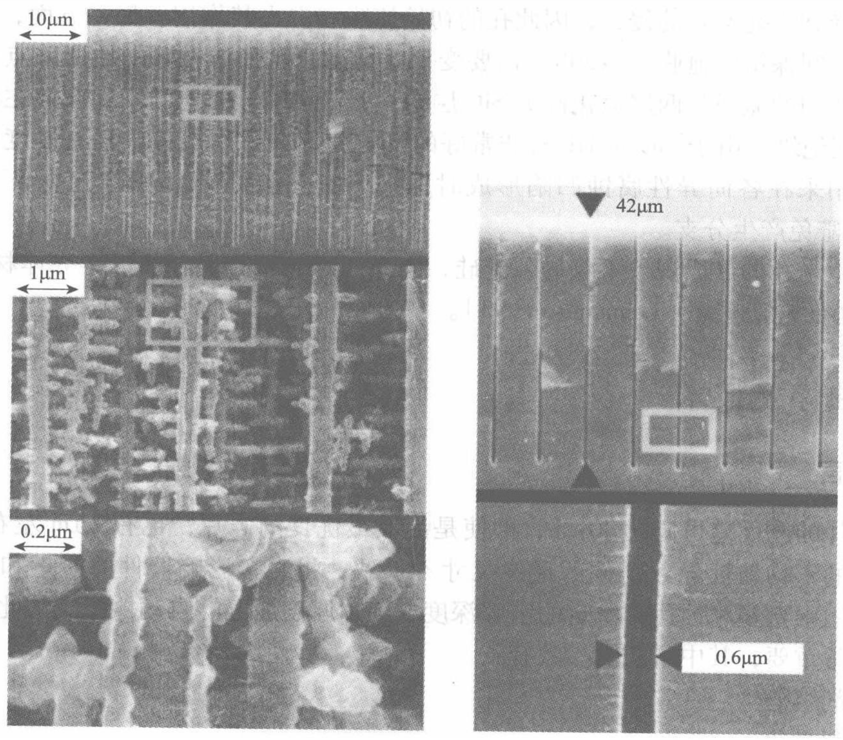


图 3-49　由齐纳击穿产生空穴制备的大孔隙（A）和光照产生空穴制备的大孔隙（B）对比。
A）在弱背光条件下，孔氧化物腐蚀形象地说明了孔分支是由电击穿载流子作用下形成的（5V，3% HF，室温，$10^{15}/cm^3$ 磷掺杂）　B）由 KOH 产生凹洞的单孔

采用 HF 等各向同性腐蚀剂时，会出现了与碱性腐蚀剂一样的硅各向异性腐蚀现象。例如，由击穿提供空穴时，<100>方向的大孔具有<110>分支形式（图 3-49A），从而导致了硅表面下存在复杂的孔穴网络。在电流密度受偏压限制的条件（$i < i_{CRIT}$）下，可以观察到金字塔形的孔末端。当电流大于临界电流密度时，可以形成各向同性的孔末端，即在空穴

⊖ 原书中“图 3-45B”有误。——译者注。

供应受到限制的条件下，HF 中发生的各向同性腐蚀可以转化为各向异性。这里采用 Elwenspoek 模型来预测在狭小区域中，即使用通常的各向同性腐蚀液，如 HF，却更可能发生的各向异性腐蚀。同样，光的波长决定大孔隙的形成，当波长小于 800nm 时，没有孔形成。波长也决定了孔的形状，当波长大于 867nm 时，孔的深度剖面由圆锥形向圆柱形转变。后者可以用局部少数载流子产生速率的影响来解释。载流子在体中的深处产生可以加快空穴在末端的积累，而在近表面产生则会导致横向积累。

Cahill 等人在 1993 年制作了间距为 200 ~ 1000μm、直径为 1 ~ 5μm 的孔，而以前制备的孔一般为中心距离 4 ~ 30μm、直径为 0.6 ~ 10μm。另外一个挑战是制备高绝缘孔。在以往工作中，对于相对距离较近的孔与孔之间的区域几乎完全被耗尽，且所有载流子实际上被孔尖端收集。由于所有空穴聚集到孔末端，所以孔侧壁还是圆片的表面都不会形成空穴。由于表面并没有受到成孔空穴的侵蚀，因此孔的初始掩膜就失去其作用。另一方面，在 Cahill 的实验中，长时间保留的掩膜（ >20h）需要变化才能阻止孔形成在除初始凹陷点外的其他位置上。最终使用的掩膜是两层氮化硅夹 SiC 层的三明治结构，氮化硅则直接放在硅上面用来使 SiC 与衬底绝缘。由于 SiC 对 HF 有非常好的抵抗力，在整个过程中没有厚度的损失。顶层的氮化硅用来在各向异性腐蚀凹陷形成时保护 SiC。通过降低偏压至 2V 以下（参考为 SCE），可以避免产生分支。

纳米和微米孔的形成现象不仅局限于硅，同样还延伸至其他种类的半导体材料，如 InP 和 GaAs 上也有类似迹象 [Lehmann，1993]。

3.9 腐蚀停止技术

3.9.1 引言

双抛硅片的厚度差可高达 40μm，即使是品质最优良的硅片，也有 2μm 左右的厚度差，由硅片厚度的不均匀性导致器件的最终尺寸不一致，将直接影响器件的质量和重复性。因此，实际应用中希望腐蚀达到既定的空腔深度或膜片厚度后能够自动停止。为此对腐蚀速率的控制就非常重要，其中可控的参数有：

- 腐蚀剂组分
- 腐蚀剂老化
- N_2喷射气流下的稳定性（特别是 EDP 和联氨）
- 被腐蚀材料的总量（负载效应）
- 腐蚀剂温度
- 扩散效果（需要持续搅拌，特别是 EDP）
- 搅拌有助于去除气泡，同时沟槽和粗糙度随搅拌速率的增加而减小，从而产生更加平滑的表面
- 光照影响腐蚀速率（特别是对于 n 型硅）
- 样品表面的预处理对腐蚀速率有较大影响（由于自然氧化层会延缓腐蚀，所以浸入稀释的 HF 有利于腐蚀）

经过适当的表面预处理，即在 KOH 腐蚀之前，把硅片进行标准 RCA 清洗，并放入 5%

的 HF 浸泡，去除自然氧化层，然后在合适的温度、浓度和搅拌的控制下，腐蚀深度的偏差一般在 1% 左右（如图 3-50 所示）。

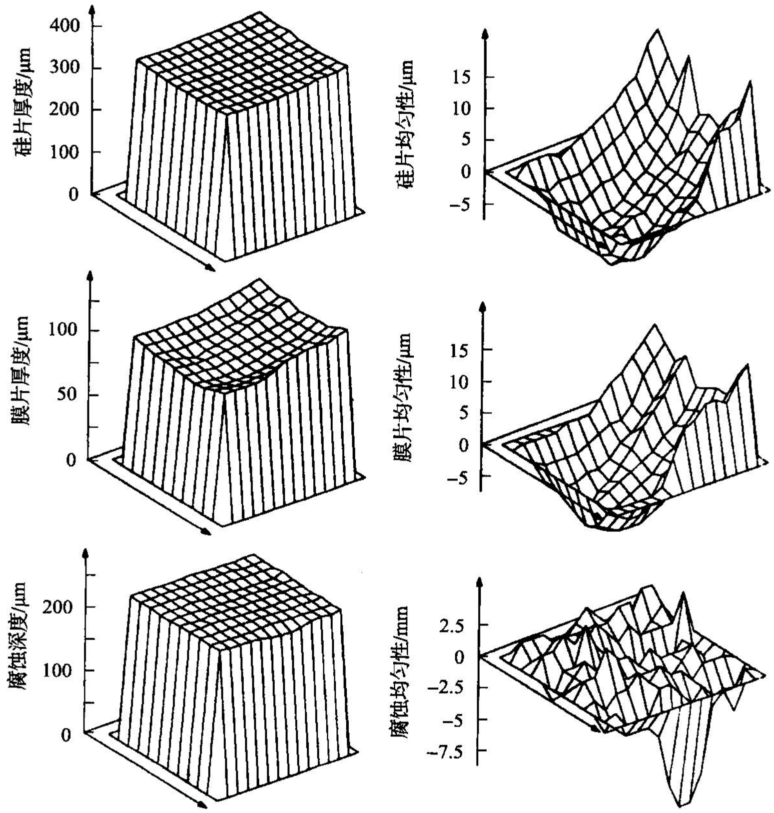


图 3-50 硅片厚度、薄膜厚度和腐蚀深度图

在早期研究中，一般采用各向异性腐蚀来将硅结构腐蚀到预定的厚度。最简单的方式是只监控腐蚀时间（表 3-11 列出了某些腐蚀剂的腐蚀速率），随后对腐蚀出的薄膜进行红外透视检查来确定厚度。当薄膜厚度小于 20μm 时，腐蚀速率的分布就变得十分重要，几乎不可能通过时间控制来实现厚度小于 10μm 的薄膜。对于 V 形槽工艺，通过精确的掩膜开口设计［见式（3-2）］，能够使 V 形槽的腐蚀正好停在希望的薄膜厚度上，如图 3-51 所示。

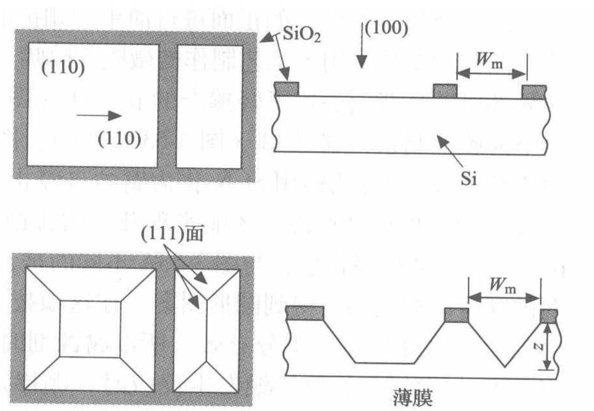


图 3-51 V 形槽工艺监测薄膜厚度。在某一精确的瞬间，出现 V 形槽的同时也得到了预期厚度的薄膜

虽然 Nunn 和 Angell（1975）宣称使用 V 形槽方法可以得到 1μm 的精度，但上述方法在实际生产中有较大的局限性，目前，已经被腐蚀自停止工艺所取代。腐蚀自停止工艺应用基于掺杂浓度不同导致腐蚀速率不同的原理和自停止层的化学特性，是一种非常有效的膜厚控制工艺，制作 MEMS 结构的成品率很高。

3.9.2 硼腐蚀停止

目前广泛使用的自停止腐蚀技术是硼自停止腐蚀，1969年由Greenwood发现，其基本原理是：各向异性腐蚀剂（特别是EDP）不腐蚀浓硼（p^{++}）掺杂的硅层。借助掩膜（如SiO_2），通过气态或固态硼扩散源可实现选择性p^{++}掺杂，可以达到的最大深度是15μm。1971年Bogh发现，约$7\times10^{19}/cm^3$的杂质浓度导致硅在EDP中的腐蚀速率显著下降（如表3-11所示）。对于KOH系溶液，Price（1973）发现当硼浓度高于$5\times10^{18}/cm^3$时，腐蚀速率明显下降。Seidel模型提供了一种关于浓硼自停止腐蚀的解释，对于中等浓度掺杂，因为能带向下弯曲（如图3-40），注入到导带中的电子局域化在半导体的表面附近，此处的电子和晶体比深处的空穴复合的几率小，对于p型硅也是如此；当掺杂浓度进一步增加时，情况开始变化；掺杂浓度很高时，硅开始呈现出导体的特性，从而使半导体的空间电荷区的厚度缩小，费米能级会落在价带中，如图3-52所示。

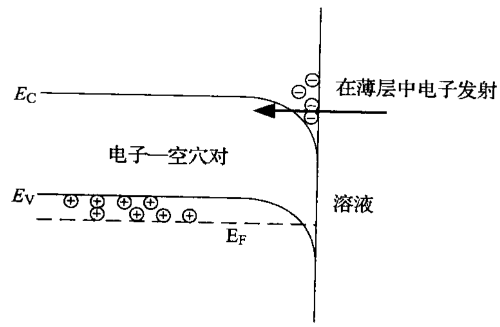


图3-52　高注入剂量下硅/电解液界面动力学解释腐蚀自停止行为

注入的电子透过很薄的表面电荷层直接射入晶体更深的区域，并在那里和来自价带的空穴发生复合，因此，这些电子无法参加接下来与水分子的反应［见反应式（3-5）］，而此反应是为腐蚀反应提供新的氢氧根离子所必需的，这些氢氧根离子和硅反应形成Si（OH）$_4$，从而溶解掉硅。接下来，自停止区域仍然出现的腐蚀速率取决于硅表面导带中未被复合的电子数量，与空穴数量以及硼浓度成反比。实验表明，腐蚀速率的下降几乎与晶体晶向无关，同时，在所有碱性腐蚀剂中的腐蚀速率与硼掺杂浓度的（$-1/4$）次方成正比。

综上所述，对硅片的正面进行简单的硼扩散或注入后，就可以通过背面腐蚀制造出梁和膜片。图3-53A是采用该工艺制作的微膜片喷嘴，其中SiO_2高台是实现p^{++}浓度分布的关键，各向异性腐蚀从背面去掉了轻掺杂的p型硅（图3-53A中d），通过剥离和再次氧化，就可以在悬空薄膜上制造出微喷口（图3-53A中e）。图3-53B给出了制作方形和圆形的喷嘴的方法。图3-53B上面的方法使用Si_3N_4作为腐蚀自停止层来得到方形的喷嘴，Si_3N_4的背面开孔边长必须大于71%的硅片厚度，才能实现硅片的腐蚀穿通（式3-2）；图3-53B下面的方法仍然使用p^{++}作为腐蚀自停止层，与图3-53A不同的是，首先形成一层均匀的p^{++}离子掺杂分布，然后腐蚀穿通该掺杂层，得到圆形图案。在这项技术中，厚度约为1～20μm的p^{++}硅层比较容易得到，且腐蚀自停止十分有效，所以腐蚀剂时间的控制并不重要。在试验中需要注意的是，当EDP与大气中的氧接触发生反应时，硼掺杂的腐蚀自停止作用会被大大削弱，因为硼原子小于硅原子，高浓度掺杂、自由悬空的薄膜或隔膜会发生延展，通常会产生张应力，造成结构很平整，不会出现屈曲。掺硼会减小晶格常数，而掺入锗会增加晶格常数，一个薄膜同时掺杂硼和锗，其腐蚀速率仍然慢于一般的硅，而应力却会减小。硼和锗的掺杂浓度分别达到$10^{20}/cm^3$和$10^{21}/cm^3$后，可以得到零应力、无位错的慢腐蚀层（±10nm /min）。

浓硼腐蚀自停止层的最大缺点是浓硼掺杂与标准CMOS或双极型工艺不兼容，所以只能用于制作不与电路集成的微结构。另一个缺点是只能提供数量和角度固定的（111）面，腐

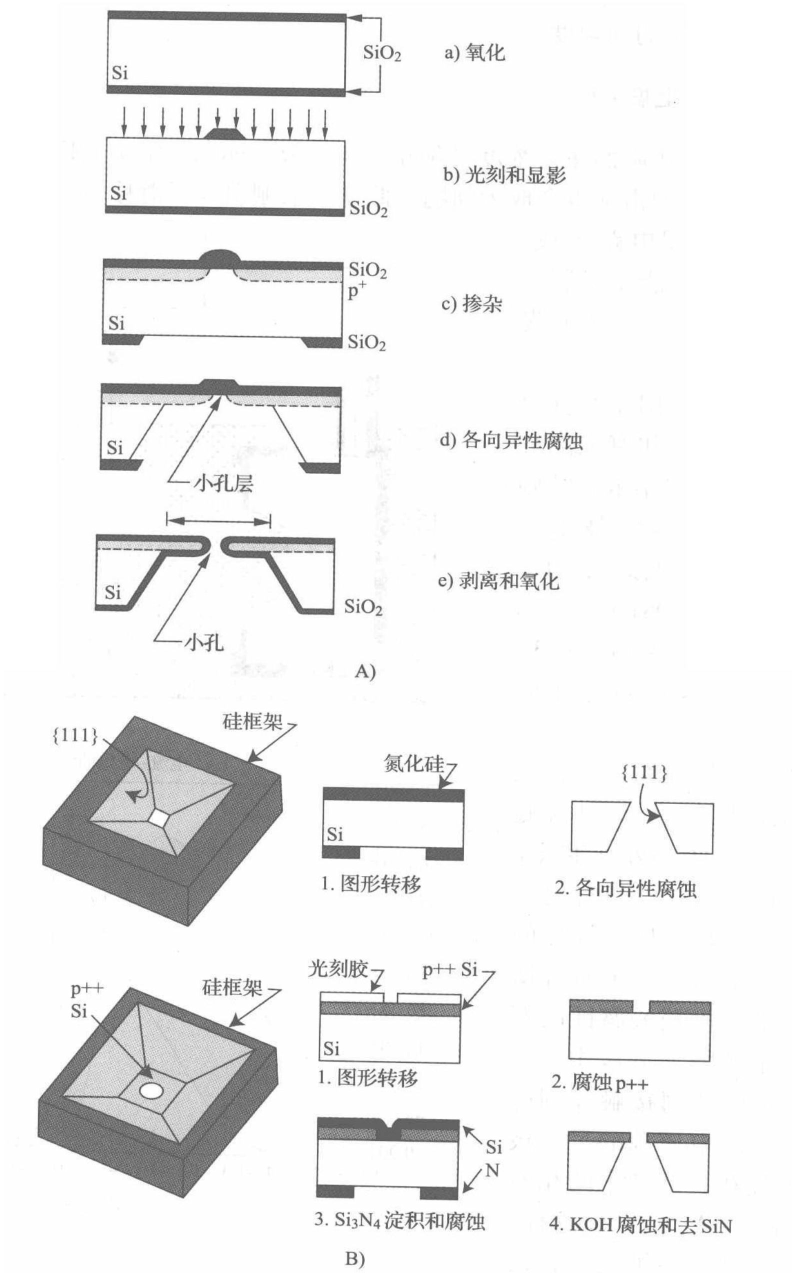


图　3-53

A）薄膜喷嘴制造中的硼注入腐蚀自停止技术

B）两种制造微喷嘴的工艺：上面是采用 SiN 作为腐蚀停止层；下面是采用浓硼自停止技术

蚀自停止的效果在 KOH 中要差于 EDP。除了硼，其他杂质在各向异性腐蚀剂中也有腐蚀自停止的作用，掺入锗的硅材料在 KOH 和 EDP 中的腐蚀速率几乎不受影响，注入浓度达到 $5\times10^{21}/cm^3$时，腐蚀速率仅降低 2 个数量级［Seidel，1990］。

通过在轻掺杂外延硅层下掩埋掺硼层，可以避免与电路工艺不兼容的问题。目前的外延层淀积设备，广泛使用红外线装置自动监测外延层厚度，特别是 Fourier 变换红外线（FT-

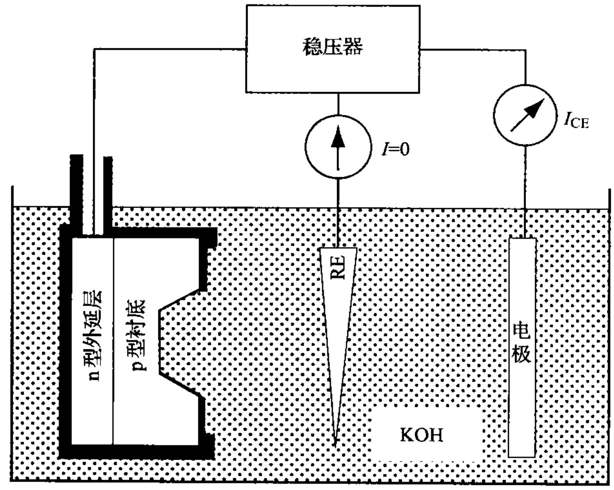
IR）技术，可达到 ±1% 的均匀度。

3.9.3 电化学自停止腐蚀

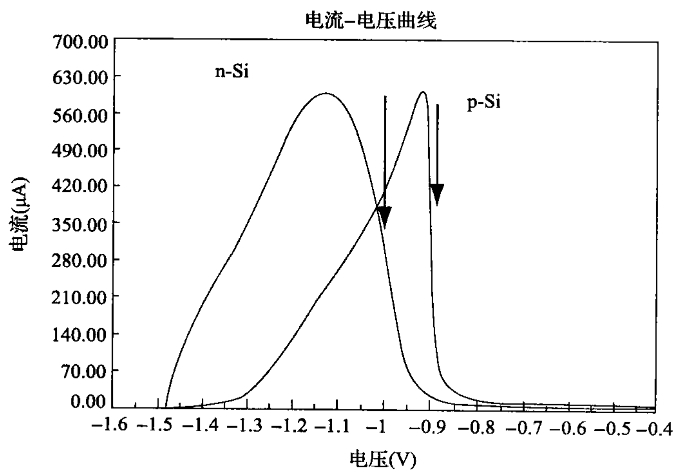
在压阻传感器中，压阻的注入浓度必须小于 $1\times10^{19}/cm^3$，因为压阻系数在这个浓度以上会显著减小，同时反向击穿也会成为问题。此外，浓硼引入了滑移层和张应力，降低了硅晶体的质量，无法实现电路集成，且硼腐蚀自停止技术不能用来制作厚度可控的薄膜。所以，需要开发其他腐蚀自停止技术。

电化学技术也可以用作腐蚀自停止工艺，即在硅片上和腐蚀剂分别施加反向电压，轻掺杂 p-n 结则作为腐蚀终止部分。这项技术由 Waggener 于 1970 年率先提出，Palik（1982），Jackson（1981），Faust 和 palik（1982），Kim 和 Wise（1983）也做了大量电化学腐蚀自停止的工作。

在电化学各向异性腐蚀中，先做一个 p-n 结，比如在 p 型衬底（掺硼，30Ω · cm）上的外延生长 n 型层（掺磷，$10^{15}/cm^3$），这样这个 p-n 结形成了一个覆盖整个硅片的二极管。硅片通常贴到蓝宝石等惰性衬底上，涂敷上阻挡酸腐蚀的石蜡后，部分或全部浸入溶液中，与 n 型外延层相连的欧姆接触连到电压源的一极，同时电压源的另一极通过电流表连接在腐蚀剂中的相对电极上（如图 3-54A 所示）。这样，p 型衬底能被选择性腐蚀去除，而腐蚀终止于 p-n 结处，就留下了厚度只由外延层定义的薄膜片。图 3-54A 的三端子方法使用了第三根电极（参考电极），这样就可以比两电极系统（如图 3-33 所示）更加准确地控制相对电压。



A)



B)

图 3-54 电化学自停止腐蚀

A）带有恒压控制的电化学腐蚀系统（三电极系统）。一般的研究当中，恒压控制的作用是更好地控制电压，使之能作为像 SCE 这样参考电极的参考电压。在工业设备中，电化学腐蚀常常在一个更简单的二电极系统中进行：Pt 反电极和 Si 工作电极

B）n 型和 p 型 Si 的 Cyclic voltammograms 在 60℃ 的碱溶液中。

图 3-54 中箭头表示 Flade 电势，电势低于 Flade 电势点时，电流随电势的增加而不断增加，因为氧化层的腐蚀速率快，即硅被腐蚀。当氧化物生成速率等于腐蚀速率时，电位的进

一步增加造成了硅表面完全钝化，使得电流迅速减小，在高于 Flade 电势的任何电势作用下，所有的腐蚀全部停止。

电化学家们热衷于讨论 Flade 电势，而物理学家们则根据平带电势来解释。平带电势是施加在半导体上使得半导体内部没有电场的电压，即使整个半导体内部的能带平坦化。一旦 Si 表面的负电荷被施加在外部的正电压消去，就可以认为是钝化性 SiO_2 膜开始生长，这个正电压对应于平带电势，在此电势下，Si（OH）$_4$聚合物的形成不会导致 Si 进一步溶解，因为两个相邻的 Si-OH HO-Si 基会分裂生成水分子，并形成 Si-O-Si 键。从图 3-54B 可以看出，Flade 电势值依赖于掺杂类型，把带有 n 型或 p 型区域的硅片置于电解液中，施加一定的电压（n 型处于钝化区，p 型处于有效腐蚀区），p 型区域会被腐蚀掉，而 n 型区域会保留下来。

图 3-54A 所示的二极管例子中，开始只有 p 型硅暴露在电解液中，正电压施加在 n 型外延层上（U_n），二极管处于反偏状态，只有很小的反偏电流流过，此时，p 型层的电势低于平带电势，进行活性溶解；当腐蚀到达 pn 结后，会产生更大的阳极电流，同时施加的正电压会钝化掉 n 型外延层，腐蚀会在硅片上更薄的地方继续进行，直到产生薄膜为止，所产生的薄膜厚度取决于外延层的厚度，腐蚀均匀性和硅片的斜度都不会对结果产生影响。在 10μm 的膜片上得到的均匀性优于 1%。电流-时间曲线可以用来监测腐蚀过程，首先，电流受到二极管反偏电流的限制，但数值很小；然后，随着腐蚀到达 pn 结，出现更大的阳极电流，直到消耗掉所有的 p 型材料，同时电流再次回落到相对稳定的平坦段，这个平台表明电流 r 达到了与钝化 n 型硅电极相关的电流。随着平台的到来，腐蚀过程也随之停止，因为阳极钝化起到了阻止腐蚀的作用，有时也叫阳极氧化自停止腐蚀。$I-U$ 曲线如图 3-54B 所示，将可以确定所施加的电压 U_n的上限，也能在线监测和控制自停止腐蚀。Si 腐蚀会伴随着氢气气泡的产生而进行，因此可以通过观察气泡停止来粗略判断腐蚀终点。Palik（1988）详细描述了通过电化学自停止腐蚀实现 Si 膜片的过程。

Hirata（1988），在（90±5)℃、联氨－水溶液中，使用简单的二端子电化学电池，以同样的阳极氧化自停止腐蚀方法，得到了硅片间的压力灵敏度（压力灵敏度与薄膜厚度的平方成反比）的波动小于 20%。这种自停止腐蚀技术的巨大优势在于，所使用的 Si 的掺杂剂量小于 $10^{16}/cm^3$，由于注掺杂剂量低，所以制造低应力或者应力可控的结构成为可能；此外，有源电子器件和压阻薄膜也可以做在硅衬底上。Reay［1984］使用 TMAH 腐蚀硅，其缺点在于带有铝接触的硅片背面需要密封封装来隔绝腐蚀剂，这样的封装需要复杂的夹具以及手工操作。制造合适的腐蚀支撑架绝非易事：①必须隔绝腐蚀剂保护外延层接触；②提供外延层的低接触电阻；③腐蚀的时候不能引入应力［peters，1994；Elwenspoek 等人，1994］。由腐蚀支撑架引入的应力会导致薄膜或硅片的破裂，以及腐蚀剂通过外延层泄漏。

使用四电极电化学电池能控制外延层和硅片上的电压，如图 3-55 所示，通过直接控制 pn 结偏压来提高了薄膜厚度的可控性。用来钝化 n 型硅的电势可以通过如图 3-54A 所示的三电极系统测量，但是这里没有考虑二极管泄漏电流。如果存在较大的反向泄漏二极管电流，n 型硅电势 U_n会达到 p 型硅电势 U_p，腐蚀在到达 n 型区之前就会钝化 p 型区，使腐蚀随之停止。在四电极配置中，通过单独的 p 型区接触来测量反向漏电流，且通过监测相对电极电流来探测终点。四电极方法允许腐蚀停止在低品质的外延层（更大的漏电流）上，也使得 p 型外延层的腐蚀停止于 n 型衬底上。Kloeck 等（1989）证明，通过使用这种带有电流监测的电化学自停止腐蚀技术，同一硅片上的压力传感器的灵敏度的标准差可以控制在

4%以内，这里使用的 KOH 溶液为 40%，温度（60±0.5）℃。如果没有腐蚀自停止技术，同一硅片上各器件的灵敏度要相差两倍以上。

电化学腐蚀中使用的腐蚀溶液既可以是各向同性的，也可以是各向异性的，上面讨论的是在各向同性腐蚀液中的腐蚀停止技术，其中，HF/H_2O 混合物用来腐蚀 p^+p、n^+n、n^+p 和 p^+n 系统的高掺杂区域。在各向同性腐蚀剂中，决定腐蚀速率的措施不涉及导带电子引起的水还原反应，其自停止腐蚀的机理也明显不同，可以简单地认为，更高的电导率可带来更大的腐蚀电流，而腐蚀液碰到低导电层后腐蚀速率就会下降。KOH 电化学腐蚀既保持了 KOH 各向异性腐蚀的特征，又无需高剂量的 p^+ 掺杂来终止腐蚀。

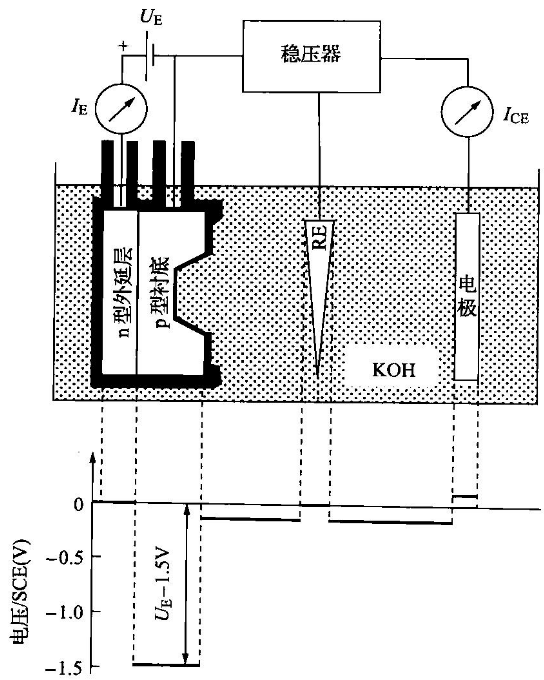


图 3-55 四电极电化学自停止腐蚀设备配置；相对于 SCE 参考电极（RE）的电压分布。四电极使外部电压施加在外延层和衬底之间，所以在腐蚀电压下保持了衬底的电势

在图 3-56 中，列出了上述自停止腐蚀技术：扩散硼、掩埋硼和电化学方法。与硼自停止方法相比，由于掺杂浓度低，电化学腐蚀具有更好的 IC 兼容性且没有应力问题。

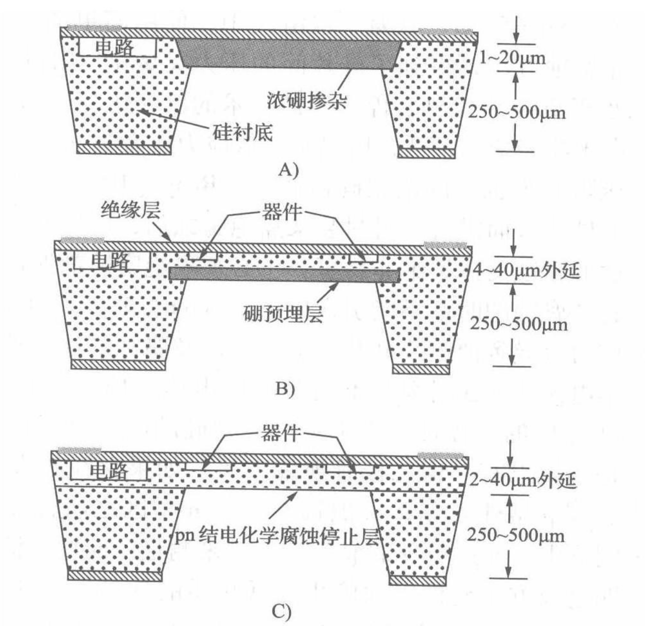


图 3-56 几种自停止腐蚀方法的硅片体工艺剖面图

A）硼扩散 B）掩埋掺硼层 C）电化学

3.9.4 光照辅助电化学自停止腐蚀（n型硅）

光辅助腐蚀是电化学二极管自停止腐蚀的一个变种［Mlcak，1993］，如图3-57所示，通过光照以及在p-n结施加反偏电压（p型层为阳极，n型层为阴极），在HF溶液中可以实现硅片n型区域的选择性腐蚀，腐蚀速率可达10μm/min。该技术的优点还包括：选择比高，腐蚀速率受偏压和光照强度控制，使用电池电流可以实现工艺的在线监测，用光掩膜或激光直写来实现腐蚀的空间控制等。Mlcak（1993）采用这种方法制作了零应力悬臂梁测试样品，用图形化的氧化层做掩膜，在（100）n型硅衬底中扩散$10^{15}/cm^3$的硼，在暴露出来的小部分n型区域中做出了两个p型悬臂梁。

采用硼扩散会在表面下3.3μm处产生一个pn结，在pn结施加可变电压可以实现硅片背面的欧姆接触，将p区和n区都置于HF电解液中并施加光照，n区被腐蚀出150μm的深坑，腐蚀后的n型硅表面比较粗糙，这是因为在HF溶液中形成了将近5μm厚的多孔硅。为了使硅表面变得光滑，需要采取如下措施：施加更高的偏压（4.3V相对于SCE）和更强的光照（$2W/cm^2$），可以得到表面存在有0.4μm的多孔硅，浸入HNO_3：HF：CH_3COOH 5s或浸入质量分数为25%、25℃的KOH中30s，HF中1000℃热氧化（见下一节）。

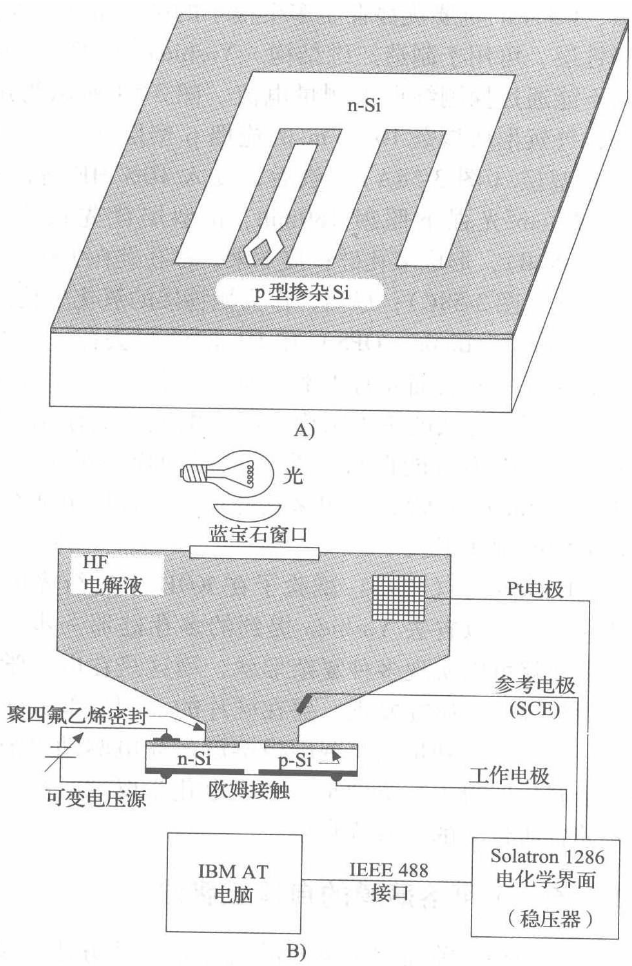


图3-57 光电化学腐蚀

A）光电化学腐蚀设备示意图 B）形成悬臂梁的空间示意图

以矩形薄膜悬臂梁为衬底的压阻如图3-57所示，其测量因子可由式（3-28）得到，为了得到高灵敏度的压阻，悬臂梁的厚度小于1000Å。3.21节的实例3详细地介绍了这种悬臂梁的工艺流程。

3.9.5 光诱导阳极电镀（p型硅）

电化学腐蚀中需要做金属电极来施加电压，制造金属电极不但增加额外的工艺步骤也会造成污染。采用光诱导阳极氧化技术（photoinduced preferential anodization，PIPA），即光照p-n结使p型Si阳极化，从而自动转变为多孔硅，同时n型硅作为阴极参加反应，这样就可以省略淀积金属电极的步骤。Shockley于1963年发明了光偏置腐蚀，并申请为专利（美国

专利号 3096262)，专利中他这样描述："光照可以代替电连接对样品施加偏压，这意味着 n 型体上的小块孤立 p 型材料可以优先被偏置，从而除去远离 p-n 结的 p 型材料"。这个思想在 20 世纪 90 年代被 Yoshida (1992) 和 Peeters (1993a, 1993b) 重新使用，Peeters 小组称之为光电化学自停止腐蚀技术，Yoshida 小组则采用了 PIPA 的缩写。

在 PIPA 中，5μm/min 的腐蚀速率会产生多孔层，这样的多孔层在硅腐蚀剂中容易去除，PIPA 的重要优势在于多个很小的孤立 p 型区域能被同时阳极氧化；且采用 p 型硅作为牺牲层，可用于制造三维结构 [Yoshida, 1992]。PIPA 的缺点在于工艺过程不容易控制，因为不能通过探测终点来测量电流。图 3-58 所示为用 PIPA 制造微桥梁。首先，在 n 型衬底上，外延形成掺杂 $10^{18}/cm^3$ 的掩埋 p 型层和掺杂 $10^{15}/cm^3$ 的 n 型层（图 3-58A）；然后，浸入 10% HF 溶液中，在 $30mW/cm^2$光强下照射 180min，p 型层优先被阳极氧化（图 3-58B），形成多孔硅；接下来，多孔硅在 1000℃进行湿氧氧化（图 3-58C）；最后，作为牺牲层的氧化多孔硅（oxidized porous silicon, OPS）在 HF 溶液中去掉（图3-58D），形成的 n 型硅表面非常光滑。所以，这项技术可以代替电抛光来制作复杂的三维结构，因为电抛光的作用要剧烈得多，工艺中不可能保持作为牺牲层的掩埋的 p 型层的形状。Yoshida (1992) 指出多孔硅作为牺牲层更适合用在复杂结构的制作工艺中。

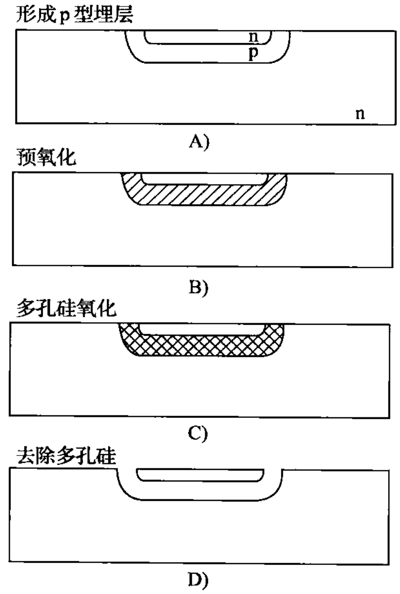


图 3-58 光照辅助电化学自停止腐蚀（n 型 Si）。微桥梁的制造工艺过程和 PIPA 前后 Si 结构的 SEM。

Peeters 等 (1993) 试验了在 KOH 中进行光电腐蚀的结果，这可以省去 Yoshida 提到的多孔硅那一步，只需一步腐蚀就可以实现多种复杂形状，而这是在电化学腐蚀中不能完成的。研究发现，要在硅片的 n 型硅部分涂敷一层铂，才能够得到足以实现阳极溶解的光电驱动电流，这一步金属化使得工艺更像是一种光电化学腐蚀过程，失去了光偏置所带来的一些优势。

3.9.6 不可溶薄膜的自停止腐蚀

第四种与前面完全不同的自停止腐蚀方法，是通过采用不同成分的材料实现的，比如 Si_3N_4隔膜作为腐蚀停止层（如图 3-53B 所示）。Si_3N_4是一种非常坚硬且化学性质稳定的材料，在 LPCVD 淀积过程中，其通过改变 Si/N 比来控制薄膜应力，可以从富 N 膜的张应力转变为富 Si 膜的压应力（详细的介绍请参看本章后面的内容）。多种材料能抵抗各向异性腐蚀剂，所以这些薄膜材料都可以作为腐蚀的停止层。

另一个例子是 SOI 结构中的 SiO_2层。SiO_2掩埋层夹在两层单晶 Si 中，Si 和 SiO_2在很多腐蚀剂中有很好的选择性，这样就形成了很好的腐蚀停止层。氧化层没有氮化硅一样优异的力学性能，所以很少用作微器件中的机械部分。在 PIPA 中，如果把 SOI 作为腐蚀停止层，则不需要做金属接触，这大大简化了电化学自停止腐蚀的工艺过程。

SOI 工艺将在本章后面的表面微加工工艺部分做详细介绍。

3.10 湿法体硅微加工工艺

3.10.1 引言

尽管前面介绍了很多受控腐蚀自停止技术，但是体硅微加工工艺仍然难于控制，因为在亚微米尺度下，湿法腐蚀剂的腐蚀反应并不稳定可靠，因此该微机械工艺并不适用于亚微米技术。亚微米结构的定义必须通过干法刻蚀来实现（干法刻蚀对环境而言也更安全）。这里将深入讨论与湿法体硅工艺相关的一些问题，如芯片大面积的腐蚀和凸角腐蚀问题。

3.10.2 芯片大面积腐蚀问题

3.10.2.1 引言

体硅工艺占用硅片的面积很大，这就给制作器件阵列带来了一定的困难。如图3-59所示，从<100>硅片背面腐蚀穿通，直至Si_3N_4停止层，可以形成两个薄膜，此时，大量Si材料被浪费掉，而且最终的器件极易破碎。

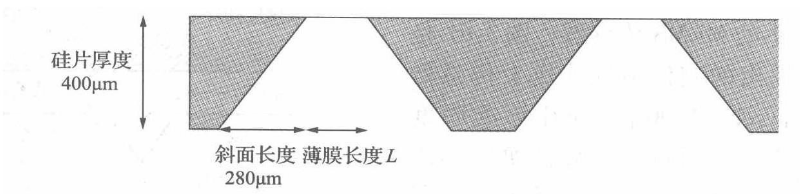


图3-59 在<100>硅片上形成的隔膜

3.10.2.2 通过正面腐蚀来节约面积

为了节约腐蚀面积，一种解决方案是使用更薄的硅片，但是硅片厚度不可能低于200μm，因为在操作的过程中硅片很容易碎裂。另一种方法，是从正面腐蚀而非背面，各向异性腐蚀剂会腐蚀掉掩膜下面的硅材料，钻蚀量取决于掩膜和硅片的相对位置。腐蚀剂会腐蚀掉任何的<100>硅，直到出现金字塔形凹陷，如图3-60所示，凹陷的侧墙与<100>面呈标志性的54.7°，因为腐蚀出来的是{111}面。根据湿法腐蚀的这一特性，可以从正面腐蚀得到悬臂梁，悬臂梁下面的硅材料被腐蚀掉以后，形成了金字塔形的凹陷，一旦金字塔形的凹陷完成以后，暴露出来的{111}晶面族的腐蚀速率显著减小并最终停止。工艺在整个硅片范围内非常均匀且容易控制。图3-60的右图给出了掩膜材料上加工的正方形、菱形和带有突出部分的正方形，是各向异性腐蚀后形成的凹陷。第一幅图的左边，使用沿着(110)方向的正方形掩膜制作了四边金字塔形凹陷。第二幅图中，掩膜与第一幅相比旋转45°，产生的凹陷平行于第一幅图的，这就说明凹陷的位置形状与掩膜的位置没有关系。第二幅图中，菱形角下面的Si被钻蚀，从而形成最终图形。第三幅图说明了任何突出部分的下面都会被腐蚀剂钻蚀，最终剩下悬臂梁悬在腐蚀凹陷之上。进一步详细说明第三幅图的插图，则展示了在纯KOH腐蚀中，在悬臂梁的凸角的下方的钻蚀是如何最终形成{411}面的[Mayer，1990]。

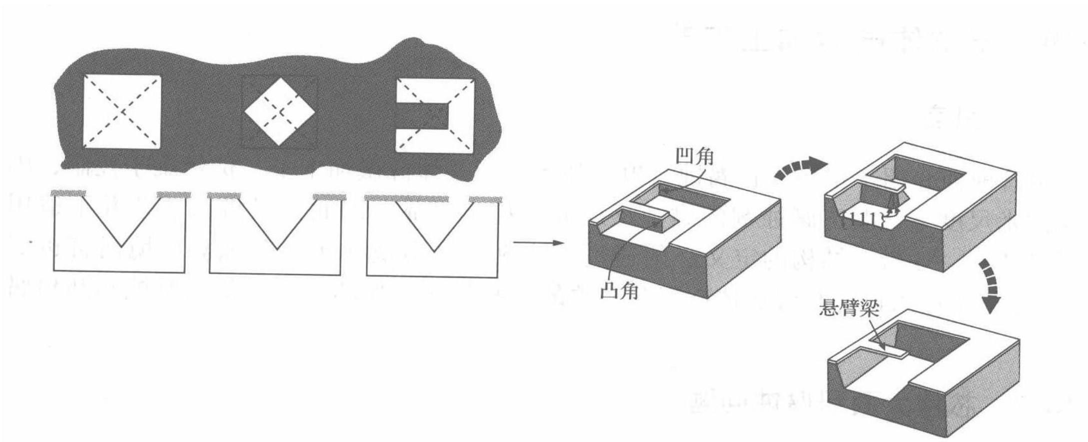


图 3-60 在 <100> 硅片上形成的三种各向异性腐蚀凹陷。插图：说明了形成悬浮膜时的凸角腐蚀

3.10.2.3 通过熔硅键合来减小面积

利用熔硅键合（Silicon fusion-bonded，SFB）工艺可以制造更小的 MEMS 传感器，图 3-61 是 20 世纪 80 年代提出的制作绝压式压力传感器的工艺流程［Bryzek，1990］。硅片标准厚度 525μm，起承载作用，通过各向异性腐蚀形成方形空腔，然后，腐蚀后的硅片被熔融键合制作到传感器结构的硅片上（请参见本章后面的 SFB 和表面微机械工艺部分以及 Madou 著作的封装部分［2002，第八章］）。传感硅片（顶硅片）由 p 型衬底和 n 型外延层组成，其中外延层的厚度由所需要的传感薄膜决定。制作有传感器件的硅片可以通过电化学腐蚀一直减薄到外延层，电阻通过离子注入形成。承载硅片作为衬底，被抛光到预期的厚度。测量部分，首先通过各向异性腐蚀得到空腔，再通过抛光除去空腔底部，减薄露出膜片的背面。对于分立传感器，空腔需要包封。在相同隔膜的尺寸和相同的芯片厚度下，SFB 器件尺寸比传统工艺制作的器件小 50%（图 3-62）。例如，Lucas NovaSensor 公司制造了一个宽 400μm、长 800μm、厚 150μm 的传感器，完全适合放在导液管的末端（如图 3-61 所示）。

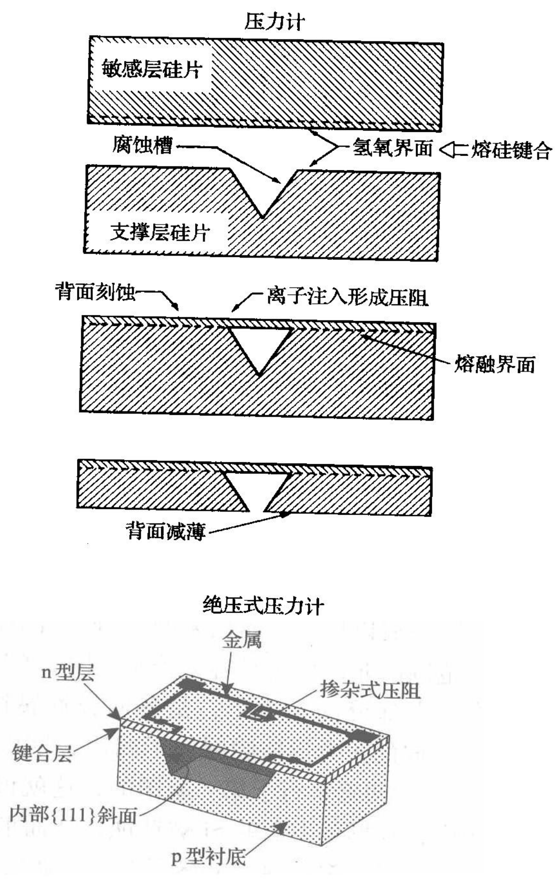


图 3-61 SFB 键合测量传感器的制造工艺流程

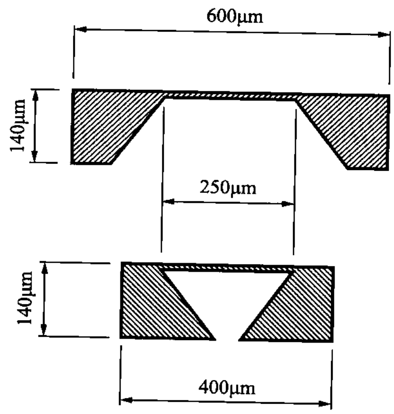


图3-62 传统工艺和 SFB 工艺的比较。SFB 工艺会让芯片的尺寸与传统工艺相比减小至少 50%。插图：用硅熔融键合制作的微型 SFB 分立传感器

3.10.3 凸角补偿

3.10.3.1 横向钻蚀

不带凸角的掩膜的横向钻蚀主要来自掩膜对准偏差和 {111} 面的有限腐蚀。在 (80 ± 1)℃下的 7M KOH 进行了 24h 以上的腐蚀，Peeters 测量了 (100) 硅片上 V 形槽的 {111} 侧壁的宽度，发现槽宽增加了 (9 ± 0.5) μm，V 形槽侧壁的斜角是标准的 54.74°，实际腐蚀速度 R_{111} 与 V 形槽开口的腐蚀速度 R_V 的关系是：

$$R_{111} = \frac{1}{2}\sin(54.74°)R_V \text{ 或 } R_{111} = 0.408R_V \tag{3-45}$$

其中，R_{111} 是腐蚀速率 nm/min，R_V 是 V 形槽的扩展速度。

实验中测得 V 形槽的扩展速度，进而计算出 R_{111} 是 (2.55 ± 0.15) nm/min，该速度意味着，对于 360μm 的腐蚀深度，只有 0.9μm 的横向钻蚀。对于 1mm 的 V 形槽和 1°的对准偏差，理论上会出现 18μm 的横向钻蚀，其中 95% 来源于未对准，5% 来源于 {111} 面的腐蚀，可见，横向钻蚀取决于未对准而非 {111} 面。

含有凸角的掩膜发生的横向钻蚀通常大于前面描述的情况，因为腐蚀剂通常用 {111} 面限制掩膜开口，这种现象一般叫做削角而非横向钻蚀，一般避免使用带有凸角的掩膜版图。高台结构是一种基本结构，一般由两种方法来减小横向钻蚀，一是化学附加剂，可以减小横向钻蚀，但同时也减小了各向异性腐蚀特性；另一个是使用特殊版图来通过耗费更大面积的材料来消除横向钻蚀。

3.10.3.2 钻蚀

腐蚀矩形凸角时会出现边缘变形，这对制作加速度计等器件影响很大。为了保证器件的性能指标，敏感质量块必须保证整体的对称性和侧壁保持 90°。钻蚀是腐蚀时间的函数，与腐蚀深度有直接的关系。削角速度定义为削角与腐蚀深度的比率 (δ/H)。

在 KOH 中添加 IPA 至饱和，可以减小凸角的削角效应；然而，这样做降低了腐蚀的各向异性，还会导致出现金字塔形或圆锥形小丘 [Peeters, 1994; Gravesen, 1986]。Peeters 声称，这样的效应是腐蚀剂被碳酸盐污染的结果，所以建议腐蚀应在惰性环境下进行，把腐蚀

剂的各种原料存储在氮气环境中［Peeters，1994］。

避免削角的另外一种方法是采用“凸角补偿结构”，即添加在掩膜版上的补偿角，在腐蚀的时候被削角去除。根据腐蚀剂的不同，使用的凸角补偿结构也不同，其中方形（EDP 和 KOH）和旋转矩形（KOH）结构如图 3-63 所示。在方形的补偿结构中，SiO_2方形掩膜定义了验证质量块的轮廓，每个角添加的方形能起到保护质量块形状的作用（图 3-63A）。质量块和补偿方形沿着平行于 <100> 的方向对齐，这种方法保护了在凸角产生的两个凹陷角，避免了直接削角。在腐蚀的过程中，需要保护的方形角上的三个“牺牲”凸角被快腐蚀面削去。补偿方形的面积 w_s决定于腐蚀空腔的深度，例如 300μm 的空腔需要边长 300μm 的方形。在 EDP 或 KOH 中腐蚀出来的高台如图 3-63B 所示。在旋转矩形凸角补偿结构中，如图3-63C所示，每一个角都添加了一个带有标尺的矩形（w_r 应该是腐蚀深度的两倍）。台面的四边沿着 <110> 方向，但是补偿矩形旋转了 45°，所以长边就沿着 <100> 方向。在 KOH 中腐蚀得到的台面如图 3-63D 所示。从正背面同时腐蚀的时候，验证质量块经常也被去掉。凸角补偿做在版图的边角，需要耗费相当数量的材料，且仅适用于简单的几何结构。

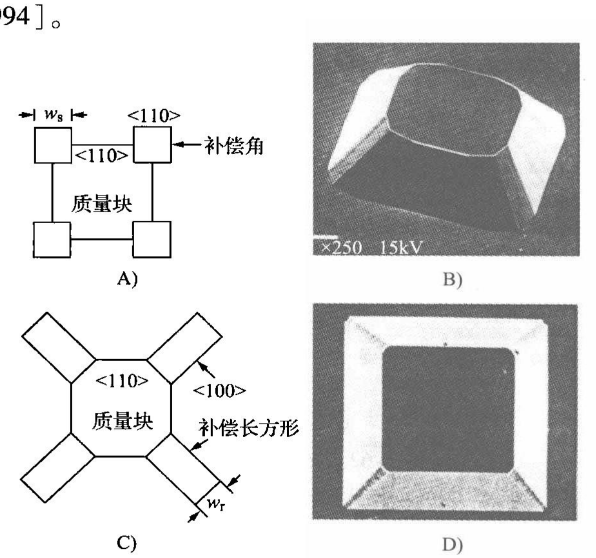


图 3-63 体硅工艺制作的严整质量块
A)、B) 使用 EDP 作腐蚀剂的正方形角补偿方法
C)、D) 使用 KOH 的旋转矩形角补偿方法

许多研究小组使用不同的补偿结构，都声称优化了所需要的空间。作为凸角补偿概念的引入者，Puers 等人（1990）和 Sanmaier 等人（1991）用 <100> 方向的梁，<110> 方向的方形和 <010> 方向的带形作为在 KOH 中腐蚀的凸角补偿。他们发现，把这些补偿结构结合使用，可以大大减小补偿结构的空间需求。图 3-64 所示为他们使用的不同补偿结构的版图。为了理解选取这种结构（见图3-63）的原因及如何计算结构的面积，我们首先来关注 KOH 腐蚀中的凸角面。

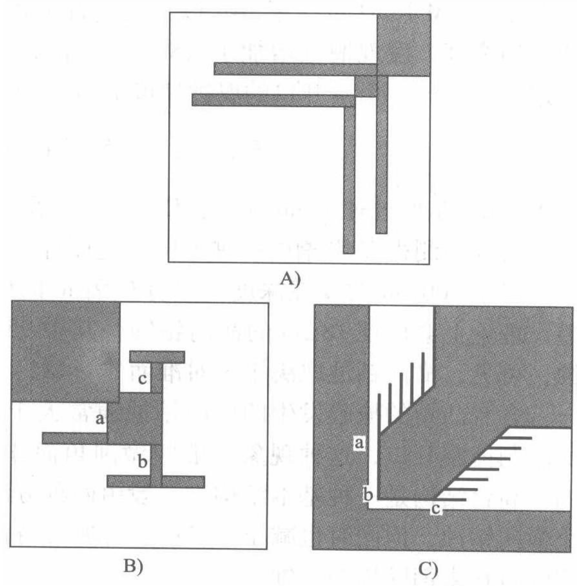


图 3-64 各种不同凸角补偿结构的掩膜版图

关于腐蚀中出现的凸角面的本质，文献的解释不尽相同。Long（1990）认为｛310｝晶面是主要的腐蚀面。Mayer（1990）发现在 KOH 腐蚀中，凸角的削去由｛411｝面簇决定，横向钻蚀凸角的｛411｝面如图 3-65 所示，并不能完全显露出来；只有主平面部分的粗糙表面与｛411｝面重合，如图中阴影部分 AB 所示。｛411｝和｛100｝面的腐蚀比率在 60～100℃

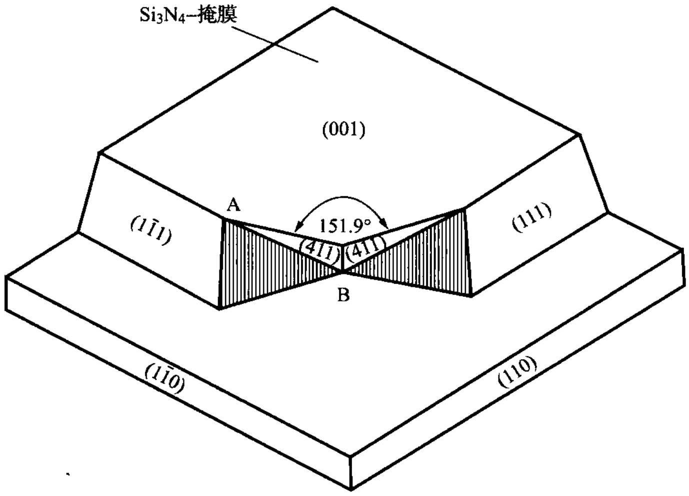


图3-65　KOH腐蚀过程中出现的平面

时不依赖于温度，并随着KOH浓度的增加而减小，w(KOH) 为15%时为1.6，w(KOH) 大于40%时为1.3，且此时曲线将会变平滑 [Mayer, 1990]。理想情况下，避免出现粗糙的表面，并且寻找定义好的面来限制凸角。图3-66图是一个要被腐蚀掉的 <100> 梁，它添加在了凸角上，{411} 快腐蚀面开始于两个凸角，从侧面腐蚀 <100> 方向的梁（图3-66中的虚线部分），<100> 梁越长，能保护不被削去的凸角则越长。在腐蚀完毕，补偿梁消失的时候，在凸边缘保留下最小的粗糙表面。由图3-66显而易见，梁的完全消失形成了凸角斜面。<100> 向补偿梁面积的计算如下：在KOH腐蚀剂中，补偿梁的长由需要腐蚀的深度（H）和腐蚀速率比 $R\{411\}/R\{100\}$（$\approx\delta/H$）：

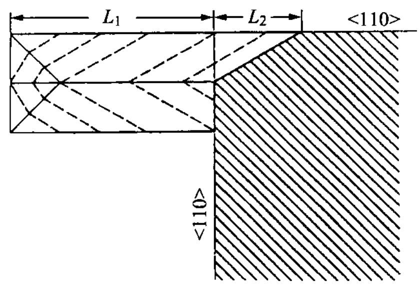


图3-66　沿 <110> 方向梁的凸角补偿结构的面积

$$L = L_1 - L_2 = 2H\frac{R\{411\}}{R\{100\}} - \frac{B_{<110>}}{2\tan(30.9^\circ)} \tag{3-46}$$

式中，H 是腐蚀深度，$B_{<110>}$ 是 <110> 方向梁的宽度，tan(30.9°) 是几何因子 [Mayer 等人, 1990]。

式中第一部分的因子2起因于 {411} 面必须转换到 <110> 方向。第二部分考虑了 <100> 梁必须在腐蚀到凸角的时候才能够完全消失。图3-66中腐蚀出的图形可以通过改进补偿图形进一步减小，具体的方法是减缓正面的腐蚀，因为正面腐蚀很大程度上决定了角横向钻蚀，其中一个方法是在腐蚀到凸角的时候恰好能产生更多的凹陷图形。在图3-64A中，补偿梁的分裂就产生了这样的凹陷图形，并且可以排列两个这样的梁来做出更加对称的结构。通过使用这种分裂梁，角斜面减小因子为1.4～2，而且使得斜面角度小于45°。

用 <110> 方向的方形（如图3-63A所示）作角补偿结构，所需要的空间要大于 <110> 方向的梁结构。这些方形会被 {411} 面再次削角，{411} 面就是前文提到过的粗糙面，所

以方形不容易产生清晰的｛111｝定义的角。补偿方形的尺寸由式（3-46）计算，这里 L_1 是方形的半边长，$B_{<110>}$ 是边长，所有的腐蚀快行面必须同时到达凸角。如果结合使用 <110> 方向的梁（如图 3-64B 所示），则会减小补偿结构的空间需求量。腐蚀的第一步，<110> 方向的梁被腐蚀剂横向钻蚀，只有在添加梁被腐蚀掉的时候，补偿结构才能补偿凸角腐蚀。结构的尺寸分两步计算，首先，<110> 方向的方形的尺寸由所需要腐蚀器件的尺寸决定，这些尺寸中与方形边长相关的腐蚀深度通过式（3-46）计算。对于残存的腐蚀深度，<110> 方向梁尺寸的决定跟其他 <110> 方向梁一样。如果角 b 侧面梁比另两个侧面的梁长 30%，那么凹角的效果还会进一步提高。这种情况下，拐角则通过在角 a 和 b 开始的正面腐蚀实现（图 3-64B）。

上面提到的补偿方案有一个共同缺点，就是不能在顶部和底端的突边缘同时得到尖锐角，因为存在与｛411｝面簇相关的粗糙面。Buser（1998）介绍了一种新的补偿方法，凸角通过两个自始自终由掩膜定义腐蚀到底部的｛111｝面来形成。这样，没有出现高低不平和没有定义的表面。在 <100> 方向添加 <010> 窄条，就可以制作出这种理想的凸角（见图 3-64C），这些窄条会通过垂直｛100｝面从两边腐蚀掉。使用合适尺寸的这种窄条，能恰好在达到预期腐蚀深度之前，形成一个垂直方向的薄膜，减薄并最终释放了凸边缘。被｛411｝面腐蚀的补偿结构会出现没有定义的粗糙表面，与此相比，新补偿结构主要被｛100｝面腐蚀。在 50～100℃、w(KOH) 为 25%～50% 时，被｛100｝腐蚀的结构中没有观测到无定义的表面 [Sandmaier, 1991]。<010> 方向补偿梁的宽度决定了要腐蚀结构的最小尺寸，是两倍的腐蚀深度。这些梁连接两个对角，同时保护它们不被腐蚀，或者也可以添加在每个单个的凸角，使用开梁方法（见图 3-67），使｛100｝面比｛411｝面更快到达角。为了达到这个目的，梁必须做得足够宽，以保证在从侧面腐蚀推进的｛100｝面完全横向钻蚀之前，从正面推进的｛411｝面已经完全横向钻蚀。例如，在 w(KOH) 为 33% 时，梁长宽比至少在 1.6 以上。为了使这些补偿结构的尺寸尽量小，Sandmaier 指出不一定要在腐蚀开始就生成｛100｝面，研究者在主 <100> 梁的旁边添加了 <110> 方向的扇形梁，实现了延迟技术（如图 3-64 所示）。如上所述，这些窄梁被｛411｝面簇和粗糙面横向钻蚀一直到达 <100> 方向梁。然后，由于垂直｛100｝面腐蚀得更慢，因此两根边梁之间的｛411｝面在凸角处减慢速度。<110> 方向边梁的长度由下式决定：

$$L_{<110>} = \left(H - \frac{B_{<010>}}{2}\right)\frac{R\{411\}}{R\{100\}} \tag{3-47}$$

式中，H 是器件最深处的腐蚀深度。

边梁的宽度不影响长度的计算。为了避免凸角处的粗糙面，梁的宽度和两根梁的间隔要尽量小。比如，对于 500μm 的腐蚀深度，优化后的结构尺寸是宽 20μm、间隔宽度 2μm [Sandmaier, 1991]，这种补偿结构最大的缺点是掩膜版图更加复杂。

Zhang（1996）提出了一种简化补偿结构的修正方法，使用 <100> 条，其宽度大于两倍的腐蚀深度，这样侧面的腐蚀会停止在 <410> 侧壁。由 Enoksson（1997）提出了另一种新颖的方法，版图包括一个 <010> 窄带，连接在 V 形槽对面一侧的内陷角上（与图 3-67 类似）。在内陷角的中间窄条有一个切口，据 Enoksson 称，这样可以得到几乎完美的正方形。

在不同的腐蚀剂中，不同的晶面对削角起主要作用。如前所述，在纯 KOH 溶液中，根据 Mayer（1977）和 Sandmaier（1991）的研究，削角主要发生在｛411｝面和｛100｝面，

Seidel（1986）确定｛411｝面是削角的最快腐蚀面。在硅片的表面，（411）和（111）的局部交线指向 <410>，与 <110> 方向形成了 30.96°的夹角，并且就在该方向发现了最快的腐蚀速度。在 KOH 和 EDP 中，Bean（1978）确定快行面为｛331｝面。Puers（1990）在碱溶液/乙醇/水中也把｛331｝面确定为快行面。Mayer（1990）在纯 KOH 中没有发现快行面。Lee 指出在联氨-水溶液中，快行面是｛211｝面（1969）。Abu-Zeid（1984）报道，在乙二胺溶液中的主要斜面是｛212｝面（没有添加邻苯二酚）。Wu（1989）发现在 KOH、联氨和 EPW 中，快行面是｛212｝面。如前所述，高指数率的腐蚀速率敏感度与大量的参数有关（温度、浓度、腐蚀尺寸、搅拌、阳离子效应、乙醇添加剂、化学配合剂等），所以毫不奇怪以上的研究结果有矛盾。所以，Wu（1987）和 Puers（1990）建议使用矩形做补偿结构，而 Mayer（1990）则发现这样做会导致凸角处产生粗糙面。Sandmaier 提出配合使用化学添加剂能起到限制削角的作用（IPA 在 KOH），这样能减小补偿结构的尺寸，同时对各向异性特性的影响比较小。

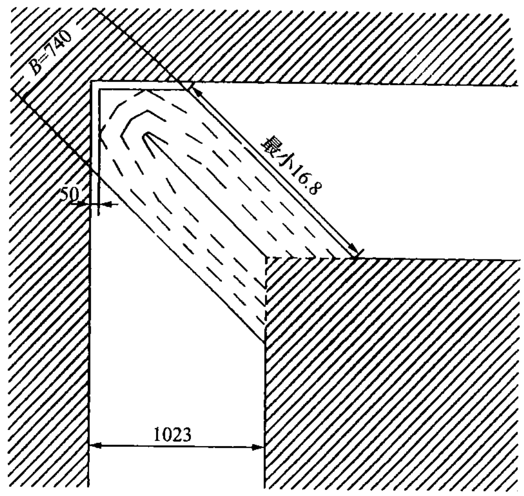


图 3-67 梁结构朝一边开口。梁沿着 <010> 方向，尺寸在 μm 量级，B 是梁的宽度

Ciarlo（1987）提出对 <110> Si 的凸角补偿，通过从两个表面同时腐蚀，能实现凸角补偿和凸角圆滑的最小化，并且能达到预期的最小腐蚀时间。这种技术需要精确的双面对准和双抛硅片。

利用凸角补偿技术可以实现全新的应用，如巨型台、环形 V 形槽、带有减薄倒金字塔凹陷的硅片、在微机械器件和封装之间用作应力解耦的风箱结构等［Sandmaier, 1991］。另外一些关于凸角补偿有价值的参考文献还有 Ted Hubbard 的博士论文（MEMS Design, Caltech 1994），Nikpour（1998）和 Kim（1998）。

3.11 计算机模拟软件

在 MEMS 设计中，掩膜的设计需要三维可视化。Illinois 大学 Urbana - Champaign 分校开发的 ACESTM 支持各向异性腐蚀模拟，它是第一个 PC 使用的高速 3D 模拟软件。IntelliSense（http://www.intellisensesoftware.com/）的 AnisE^{R}帮助使用者模拟 3D 体硅各向异性腐蚀，并能够预测腐蚀剂温度、浓度和腐蚀时间对 3D 结构尺寸的影响。凸角补偿和工艺冗余度也可以模拟并可视化。SEGS 是一款在线的交互式湿法腐蚀模拟软件，能够预测腐蚀时间对腐蚀形状的影响，它对于各向同性、各向异性以及各种形状的掩膜都可以实现这一功能［Li, 1998］。使用任何嵌入 Java 的浏览器，使用者可以画出原始的掩膜，选择腐蚀剂，并模拟腐蚀的过程，查看模拟出的动态结果。

3.12 湿法体微加工实例

实例1：溶硅工艺

溶硅工艺是将硅传感器结构通过阳极键合的方法固定到玻璃衬底上，曾被美国 Draper 实验室用来加工低成本的惯性器件［Greiff，1995；Weinberg，1996］，图3-68所示为溶硅工艺的流程［Cho，1995］，硅片上的工艺只需要两块掩膜版和三步工艺。首先，利用 KOH 溶液在 p 型（100）硅圆片上腐蚀出浅槽（步骤1，掩膜版1），步骤1也可以通过 RIE 来实现，随后对硅表面进行高温浓硼扩散处理（步骤2，无掩膜）。Cho 提出，预先混配的45%（质量分数）KOH 溶液，如果在腐蚀槽中维持高度的温度均匀性（±0.1℃），则不同芯片、不同圆片、不同批次的腐蚀图形的尺寸精度和波动可以保持在0.1 μm 的水平上。Cho 还采用了低缺陷的氧化技术（例如，氮气退火和干法氧化）来产生无缺陷的硅片表面。硼扩散工艺的关键在于氧气含量的优化，最佳的氧气流量约为氮气流量的3%～5%，此时掺杂的均匀性约为0.2μm。改变 KOH 腐蚀深度和浅层浓硼扩散的时间，就可以获得具有不同工作范围和灵敏度的传感器。下一步，在硅片上形成图形，为反应离子刻蚀（RIE）做准备（步骤3，掩膜版2），刻蚀的深宽比可达10。若采用新的干法刻蚀技术，则刻蚀速率可达4μm/min以上（利用 SF_6），刻蚀深度可达500μm［Craven 等，1995］。玻璃衬底（#7740 Corning 玻璃）上的工艺包括：浅槽的刻蚀、Ti/Pt/Au 复合金属系统的淀积和图形化。玻璃与硅片的静电键合一般在335℃下进行，施加的电压为1000V，键合机的对准精度约为1μm。然后，轻掺杂的硅在95℃的 EDP 溶液中被溶蚀干净，从而得到悬浮结构，最后在去离子水（DI）和热的甲醇浴中清洗干净。实现均匀的 EDP 腐蚀的关键在于，保持温度分布的均匀性，抑制由于老化或者流动性变差（例如，由气泡所导致的）而造成的腐蚀剂耗尽现象，这些影响可以通过最优温度控制和减少气泡的方法来消除（例如，让圆片间保持恰当的间距，降低温度，采用更大的腐蚀槽等）。

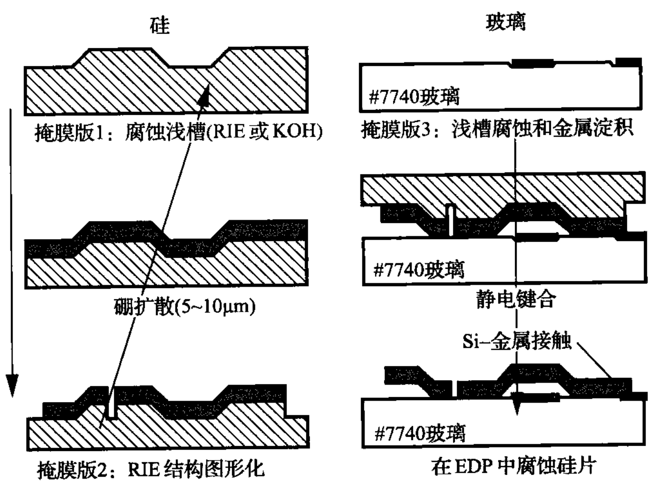


图3-68 溶硅工艺

虽然溶硅工艺很成功，但 Draper 实验室目前正在开发基于 SOI 的替代工艺，SOI 工艺可

以制作出全硅器件，同时保留了溶硅工艺的许多优点。

实例2：可测量双腔插管中的pH值、CO_2和O_2含量的电化学传感器阵列

图3-69所示为作者开发的一种封装后的电化学传感器阵列，可直接植入体内，监测血液中的pH值、CO_2和O_2含量。该传感器阵列可装入直径为750μm的导管中，这样就不至于因占用空间过大而让安装在导管外侧的压力传感器的监测信号失真。一个基准电极通过生理盐水区与血液接触，并被用于获取pH值信号，而CO_2和O_2含量则分别通过相应的内置参考电极来获取。这些小尺寸的电化学探针的阻抗很高，因此，电路必须与之集成，否则医院中其他高阻抗的引线会成为周围噪声的辐射天线。图3-70是计算机辅助设计工具绘制的图片，可以看出，传感器的厚度是两层硅片的厚度（每片厚度为250μm），上片的电化学电池是通过各向异性腐蚀形成的，而下片的有源电路则是通过标准IC工艺制作的。

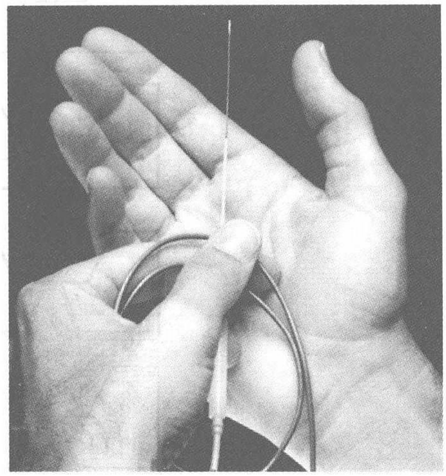


图3-69 一种基于电化学电池线阵列的体内pH值、CO_2和O_2含量的传感器

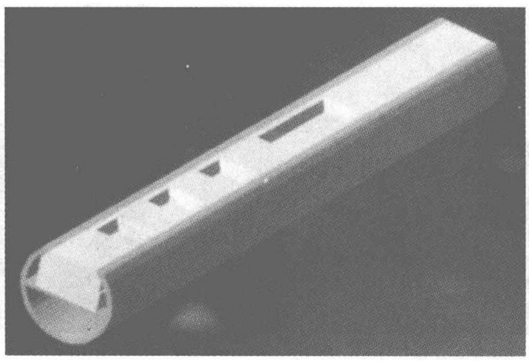


图3-70 化学传感器阵列的CAD图。图中，两片硅（每片250μm厚）被上下叠放在一起，然后安装到双内腔的导液管中。导液管的底部并未封闭，以便监测压力并取出血样

图3-71所示是在250μm厚硅片上制作电化学电池的工艺流程。电化学井是从硅片的正面腐蚀形成的，经过氧化后，对背面腐蚀形成用于金属电极的接入空腔。对过孔的腐蚀停止在由氧化物覆盖的电化学井底部（图3-71A）。接下来，硅片经过第二次氧化。于是，除了悬空的、氧化物无法生长的窗口区域外，所有表面的氧化层厚度都增加了一倍（图3-71B）。所需要的电极金属从硅片背面淀积到空腔内，淀积到氧化物窗口上（图3-71C）。最后，通过控制氧化物腐蚀来除去金属膜上方的氧化物牺牲层，同时保留芯片上其他部位较厚的氧化层（图3-71D）[Joseph，1989；Madou和Otagawa，1989；Holl，1988]。图3-72所示为加工结果的SEM图。上硅片的电化学电池的电极将通过接入过孔（图3-73）的焊球连接到下硅片的电路上，这种方式将化学物质与电路隔离，为电路提供进一步的保护，使之不受电解质以及电路本身的影响，随后，化学传感器的加工继续独立进行。电化学电池的底部可以有一个或多个电极，具体数量取决于传感单元的类型。例如，图3-74所示为一种接近完成的

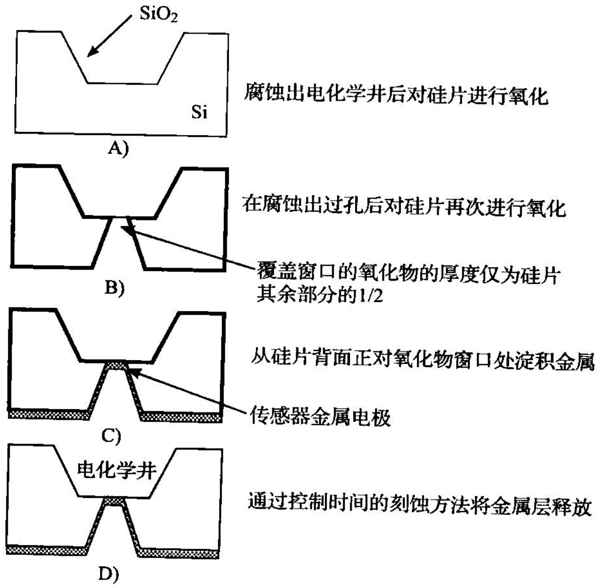


图 3-71　在硅上加工一个普通电化学电池的工艺流程。电化学井的深度、电极的数量和材料都可以更改

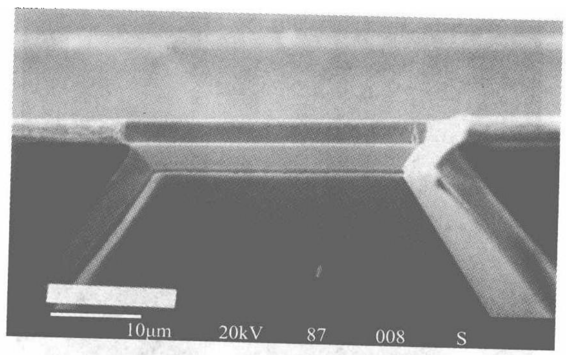


图 3-72　图 3-71 中的工艺步骤 D 的加工结果的 SEM 照片。在电化学井的底部示出了一个 $30\mu m \times 30\mu m$ 的 Pt 电极。该 Pt 电极又从面与电路相连接

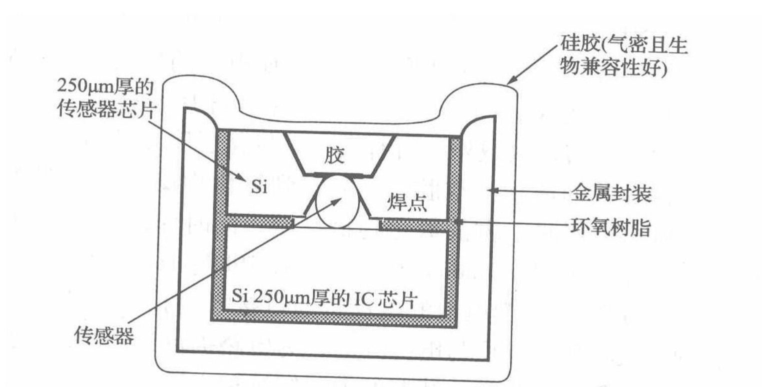


图 3-73　传感器圆片和 IC 之间的键合方式的示意图。该示意图是导液管的截面图。

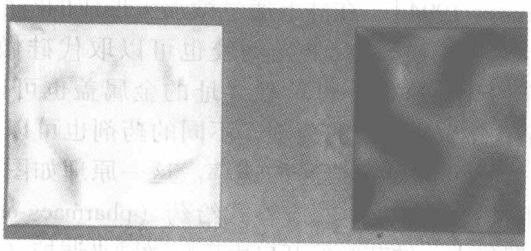


图3-74 Ag/AgCl（左）和 IrO_x（右）电极，位于一个通过硅上各向异性腐蚀而形成的井的底部。该电化学电池构成了一个 Severinghaus CO_2 传感器的基础

Severinghaus CO_2 传感器，它包括一个作为参考电极的 Ag/AgCl 电极（左）和一个 IrO_x pH 值敏感电极，都位于电化学井的底部，电极间的电隔离通过硅片表面的 SiO_2 钝化层来实现。为了最终完成这一 CO_2 传感器，我们在硅传感器空腔表面使用丝网印刷方法制备了一层包含某种电解质的水凝胶，并将传感器浸入硅酮-聚碳酸酯橡胶溶液中，通过浸渍涂敷方法形成透气膜。至于微加工井中的水凝胶，采用了聚（2羟乙基）丙烯酸甲酯（PHEMA）或者聚乙烯醇（PVA）。

将传感用化学物质和电路分别安排在衬底的相反两侧，是几年前我们开发基于 ISFET 或者 EGFET（extended gate field effect transistors，延长栅场效应晶体管）的化学传感器时的新思路，当时遇到了很多难以克服的问题，最后采用这样的设计方案终于完成了［Madou 和 Morrison，1989］。

实例3：一次性的电化学泵

开发微流体系统的最大困难是阀的微型化。当前的 MEMS 阀技术仍然过于复杂，体积过大，而且功耗高，对于在一次性或者植入式的应用来说过于昂贵（对前者而言，器件贵得难以承受，而对后者而言，所需要的功率和尺寸过大）。最新的 MEMS 阀含有在硅上加工出来的移动部件，如膜片阀，这些部件在出现阻塞现象时容易发生故障。显然，无可动部件的阀更受欢迎，其中一些已经为动电和离心流体平台所用，这些“阀门”能够暂时阻挡液体，却无法阻隔蒸汽。因此需要一种更为简单的、能同时阻隔液体和蒸汽的阀门，它同样也应该避免采用可动部件。要在微加工形成的小室中较长时间储存液体的话（例如涉及不同的反应物的片上诊断化验），如果没有蒸汽阻挡结构，液体会在各储液腔上方的蒸汽压梯度的驱动下，随着时间的推移而逐渐散布开来，所以，蒸汽阻挡结构非常重要。

在研究实例2的过程中，我们发现，向电极和悬空金属薄膜电极施加很小的电流（图3-75），就可以造成金属的阳极化消溶，或者水的局部电解（具体取决于阀金属的性质）。在两种情况下，所施加的电位会造成薄金属阻挡层的爆破。对于薄的悬空金属膜，如银或金，可以施加一股从金属通过相接触的电解质溶液流到对电极的小电流，从而使其爆裂。举例来说，一个银阀门只需施加低至1～1.5V的偏置电压就可以开启。虽然图3-75所示的“一次性”微阀门包含了一个悬空在喷嘴之上的银薄膜，但这一专利技术却是一个普遍适用的技术，可以使用多种类

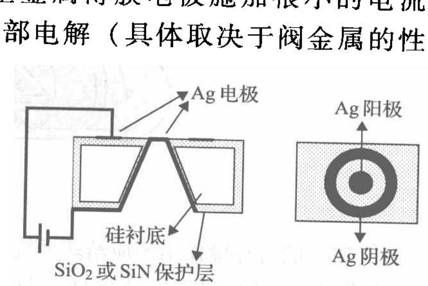


图3-75 一次性电化学法的工作原理

型的金属［Madou 和 Tierney，1994］。在硅上通过微加工形成的空腔里滴入少量的药剂，然后用一个聚合物薄板把空腔封闭起来。干光刻胶也可以取代硅做出图 3-75 所示的结构。图 3-75所示的元件可以阵列化，这样，可单独寻址的金属盖也可以通过电子的方法开启，从而释放出储存在硅或者聚合物腔体中的药剂，不同的药剂也可以在不同的时间释放出来，如果打开更多的“孔洞”，将可以设定给药的速率。这一原理如图 3-76 所示［Seetharaman，2000］，这类阀的一个应用是智能药丸中的应答式给药（pharmacy-on-a-chip，片上药房），如图 3-77所示。在这类植入器件中，储药腔的开口由生物激励来调控（例如，由血糖生物传感器所敏感到的血糖浓度），这样，病人只会在机体需要的时候才收到药物（例如适当剂量的胰岛素），医生可以通过遥控进行干预。CHIPRx 目前正在开发该技术（http：//www. chiprx. com/）。

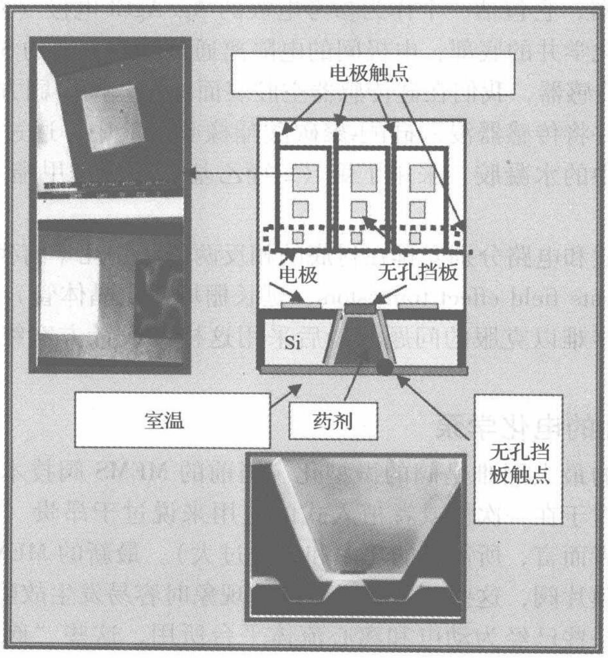


图 3-76 金属电极被通过电化学方法“炸开”。通过制作电极阵列的方法，可以对开口的数量进行选择。金属阀门的材料可以是银、铂、金等。在左面的 SEM 图上，我们示出了一个铂（顶部）电极，一组 Ag/AgCl 电极和一个 IrOx 电极（底部）。在后一种情况下，储液区内部的药物的 pH 值可以通过测量 Ag/AgCl 和电极 IrOx 之间的电压来进行监测。

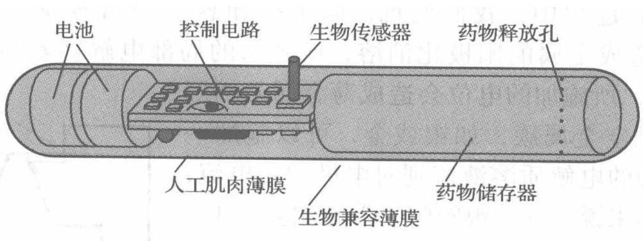


图 3-77 能对环境作出响应给药系统（pharmacy-on-a-chip，片上药房）的模型。可响应环境变化并释放药物的药丸构造形式。在网址 < http：//www. biomems. net >上可以找到关于该器件工作的视频资料

实例 4：用于磁微光学矩阵交换的自对准垂直微镜和 V 型槽

Hélin 等人制作出一个精巧的单片式磁-机械光开关，用于动态配置的 DWDM（dense wavelength division multiplexing，密集波分复用）网络。光开关阵列可以改变相交的光纤系统之间的光路径，实现对光网络的快速重新配置。一个波分复用器［WDM］可以添加和删除光通道。将光从一根光纤引导到 N 路输出光纤中的一根上的光交换过程，称为 $1\times N$ 交换，一个 $M\times N$ 交互则可以把 M 路输入中的任意一路路由到 N 路输出中的某一路，$M\times N$ 的名称也指光交换的阶次。E-Tek Dynamics 等公司所提供的光开关局限于 1×2 或者 2×2 阶次［Maluf，2000］。采用 MEMS 技术后，Xros 公司（现在由 Nortel 所拥有）有望实现 64×64 甚至更高阶次的光开关阵列。

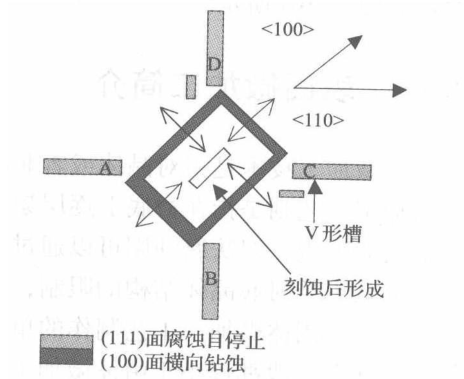
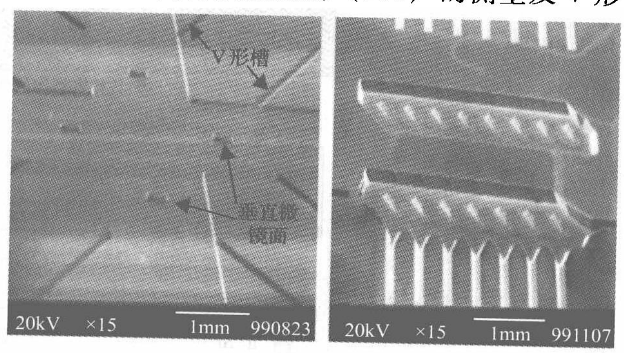
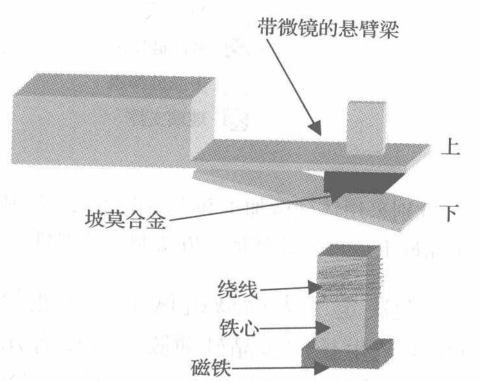


图 3-78　文中所述的自对准光开关结构的工作原理（箭头指出了发生钻蚀的部位）

为了制作出低成本、可批量加工的光开关，Hélin 等人用一种简单的单层掩膜版对（100）硅片进行了加工，这种工艺可同步加工出用于高品质微镜的（100）的侧壁及 V 形槽，后者可以实现 V 形槽和微镜之间的自对准。图 3-78 描绘了本章所介绍过的湿法腐蚀工艺的腐蚀规则，<100>和<110>晶向之间的 45°角被用来实现垂直微镜和 V 形槽的自对准；由于底部和侧面都属于｛100｝晶面，侧向的钻蚀等于垂直的腐蚀速率（在图 3-10 中也可以看到）；<100>方向的钻蚀形成了竖立的微镜，而用于光纤对准的 V 形槽（A、B、C 和 D）则沿着<110>方向形成。与 DRIE 工艺（垂直侧壁上刻蚀出的波纹结构不可避免）相反的是，湿法各向异性腐蚀可以满足高品质的微镜表面的需求，降低光学损耗，因为相交的（111）面阻止了腐蚀，在掩膜版版图上的 V 形槽的宽度决定了光纤的轴向，微镜的厚度则取决于对腐蚀的时间控制，Cr/Au 层由真空蒸镀方法淀积而成，从而最终完成微镜的制造。图 3-78 所示的腐蚀规则可以扩展到 $M\times N$ 矩阵交换上，如图 3-79A 所示的 2×2 和 1×8 交换。



A)



B)

图 3-79　A）用于一种自对准的矩阵交换的光开关结构实例；2×2 双向（左）和 1×8（右）开关　B）带有自闭锁系统的开关的工作原理

在对圆片进行正面腐蚀前，先从背面完成悬臂梁的腐蚀，该梁用于微镜的支撑和移动。悬臂支撑板的厚度通过控制腐蚀的时间来保证，带微镜的悬臂结构利用电磁方式驱动，驱动原理如图 3-79B 所示。

3.13 表面微加工简介

体微加工技术是指对晶体或者非晶体的体块材料进行腐蚀，得到三维的形貌。相反，表面微加工工艺则是指在衬底上逐层累积与刻蚀，从而形成结构。干法刻蚀可以确定 x-y 平面上的表面形貌，湿法腐蚀则可以通过钻蚀效应实现结构的释放。在表面微加工中，x-y 平面内的形状不受衬底晶体结构的限制，图 3-80 中对采用表面微加工方法制作的多晶硅绝对压力传感器和用体微加工工艺制作的单晶硅器件进行了比较，需要说明的是，表面微加工的器件在尺寸上一般都远小于由体微加工所获得的器件。

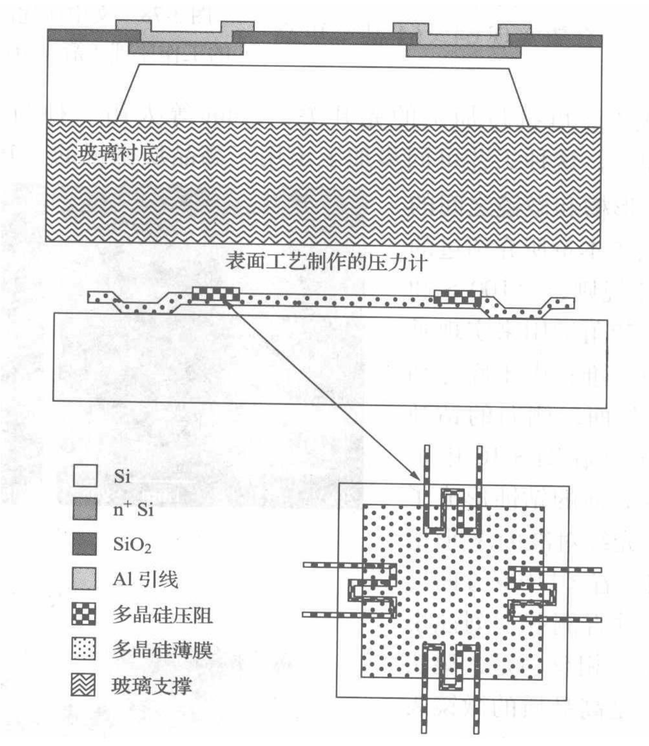


图 3-80 分别采用体硅微加工和表面微加工方法制作、内置压阻元件的绝压式压力传感器的比较。上：在单晶硅上通过体硅微加工方法制作的器件。下：利用多晶硅通过表面微机械工艺加工的器件

淀积工艺决定了表面微机械工艺所能得到的高度有限。具体来说，以低压气相淀积（LPCVD）工艺生长的多晶硅薄膜一般仅有几个微米高，与之相反，湿法体微加工结构的高度仅受到硅片厚度的限制。对于某些传感器来说，厚度是一个大问题，如，要从很薄的多晶硅板上制作出大的惯性质量是很困难的（商品化的、表面微加工的加速度计 ADLX05，其惯性敏感质量只有 0.3μg）。LPCVD 工艺不仅需要极为精确地控制多项参数，而且其所淀积的非晶硅必须经过高温退火（例如，在约 580℃温度下）才能转变为多晶硅，多晶硅在材料属

性上也在若干方面逊于单晶硅，如，屈服强度低（比单晶硅低2~10倍）[Greek，1995] 而且压阻特性较差 [Berre，1996]。此外，在表面加工技术中，一个晶粒的直径就在机械薄膜的厚度尺寸上占有显著的比例，所以传感器间的等效弹性模量会出现差异 [Howe，1995]。多晶硅的最大优势是，它是各向同性材料，故其设计就远比针对单晶材料的设计简单，材料特性虽然比单晶硅略逊一筹，但仍然远远优于那些金属薄膜。与材料特性相比，尺寸上的不确定性可能是更需要重点考虑的问题。虽然光刻技术可以将绝对的尺寸公差控制在压微米范围内，但其相对公差仍然很差，对于100μm长的结构来说，可达1%，如果图形尺寸更小，情况就更严重了。虽然在微米尺度上的尺寸控制精度并不是表面微加工所独有的，但它无法像湿法体微加工那样利用单晶结构来改善对尺寸的控制，而且，由于表面微加工中的机械薄膜的尺寸更小，所以在制造过程后需要对其图形进行更多的调整，以便提高可重复性。最后，湿法腐蚀释放过程会造成悬空结构粘附到衬底上的现象，即粘附问题，这是表面微加工的又一不利因素。

通过改进工艺或采用不同的设计，上述问题中的一部分已经得到了解决，该技术在商业上已经迅速引起了关注，这主要是因为它是迄今所开发出来的与IC兼容性最好的微加工工艺。此外，在过去的10~15年中，SOI [Diem，1993]、铰链技术 [Pister，1992]、Keller氏模铸毫米尺度多晶硅 [Keller 和 Ferrari，1994]、厚多晶硅（10μm甚至更厚） [Lange，1995]、Sandia超薄多层MEMS技术（SUMMIT） （http：// mems. Sandia. gov/scripts/index. asp）以及LIGA与准LIGA等技术的发展，已经进一步丰富了表面微加工工艺，下面还将对这些工艺进行简要的评述。

从亚微米到100μm厚的单晶硅结构，都可以方便地利用硅外延或者SOI片的熔融键合来获得 [Noworolski，1995]，利用这些结构层所制作的MEMS元件可以构成重复性和可靠性更好的MEMS传感器。SOI或者外延微加工技术，将表面微加工的优异之处（即与IC的兼容性和 $x-y$ 方向上的形状设计的自由度）与体微加工的出色特性（优异的单晶硅特性）结合起来。此外，SOI表面微加工的工艺步骤较少，而且对关键部件厚度的控制更好。鉴于多晶硅薄膜机械特性的重复性差而且电路特性普遍较差等问题，SOI微加工在制造高性能器件方面可能会超出基于多晶硅的技术。

制作多晶硅平面结构，随后通过微机械铰链实现垂直组装，将极大地扩展和丰富多晶硅MEMS设计库 [Pister，1992]。利用探针台或者碰运气在HF腐蚀或者去离子水漂洗中让这些多晶硅结构竖立起来，实在是一种过于复杂、不可靠的组装方法，没有商业应用价值，因而掌握替代性的组装方法就显得十分迫切。

Keller目前供职于MEMS Precision Instruments（http：//www. memspi. com），他在加利福尼亚大学伯克莱分校时，将表面微加工工艺与类似于LIGA的模铸工艺结合起来，形成了HEXSIL（HEXagonal honeycomb polySILicon）工艺，该技术是无需释放后的组装过程，即可以实现高3D微结构。采用CVD工艺时，一般只有薄膜（2~5μm）可以淀积在平坦的表面上。然而，如果这些表面是又深又窄的槽的相对表面的话，那么不断生长的薄膜将交汇形成实体梁。这样的多晶硅结构的释放以及与电镀工艺的集成，扩展了表面微加工在材料和可实现的图形高度方面的选择。通过这种方式，可以利用CVD多晶硅来制作原来通常为LIGA特有的高深宽比结构。

利用传统的LPCVD来制备多晶硅，其工艺过程十分缓慢，例如，生长10μm的多晶硅

需要淀积 10h。于是，大多数微机械结构是基于 2 ~ 5μm 厚的结构层。Lange 等人（1995年）基于二氯甲硅烷（SiH_2Cl_2）开发出一种在垂直外延批处理反应器中完成的 CVD 工艺，在 1000℃下，其淀积速率高达 0. 55μm/min。对于 10μm 量级的结构厚度而言，该工艺所需的淀积时间是可以接受的。其高度圆柱状的多晶硅薄膜被淀积到作为牺牲层的 SiO_2 材料层上，呈现出很低的张应力，这使得它们适合于表面微加工。

厚聚酰亚胺层和其他 UV 光刻胶也是表面微机械工艺的新扩展，受到了人们的广泛关注。由于它们对 UV 光来说是透明的，可以形成大高度的表面结构，所以在结构高宽比方面类似于 LIGA 工艺。

在本章余下的部分，我们将首先回顾薄膜材料的一般特性，重点是同一种材料的体材料特性与薄膜特性之间的显著差异，随后再对主要的表面微机械工艺进行评述。接下来，我们将阐释上面提到的表面微加工技术方面的各种扩展技术。由于多种参数对薄膜特性有着错综复杂的影响，我们还将对最常用的薄膜材料进行实例分析。

最后，给出表面微加工实例，首先是一个侧向谐振器，谐振器在 Analog Devices 公司所推出的加速度计和陀螺上得到重要的产业化应用。第二个实例是 TI 的数字微反射镜器件，该芯片已经广泛应用于多种投影仪中。最后的一个实例是 SOI 高灵敏度压阻悬臂梁的加工，该结构的应用对象是无标记的免疫敏感。

3. 14 表面微加工工艺的历史沿革

表面微加工的最早实例，1967 年 Nathanson [Nathanson, 1967] 利用钻蚀形成的金属悬臂梁制作了用于谐振栅晶体管。到 1970 年，有人首次提出利用磁场驱动的金属微电机 [Dutta, 1970]。由于存在疲劳问题，金属一般不能用作机械元件。就目前所知，表面微加工方法最早是由 Howe 和 Muller 于 20 世纪 80 年代初提出的，采用多晶硅作为结构材料 [Howe 和 Muller, 1982]，Guckel (1985) 也是早期对该领域作出贡献的学者。他们通过除去多晶硅图形下方的氧化物层的方法得到了可动的 LPCVD 多晶硅结构。Howe 的第一个器件是谐振器，用来测量空气中所吸附的化学物质所造成的质量变化，不过，气体传感器并不适合表面微机械静电结构，因为湿气和灰尘在很短的时间内就会淤塞未被包封的微结构极薄的空气隙。后来，经过气密封装的机械器件，证明 IC 革命可以扩展到机电系统领域 [Howe, 1995]，这些结构的高度尺寸一般被限制在 10μm 以内，“表面微加工”即由此得名。

Gabriel 等人 1989 年首次提出了针对多晶硅表面微加工的应用 [Gabriel, 1989]。可移动的微机械铰链、弹簧、齿轮、曲柄、滑块、密封的空腔以及多种其他的机械和光学元件，都在实验室中被加工出来 [Muller, 1987; Fan, 1987]。在 20 世纪 90 年代早期，美国的每一个 MEMS 研究组都试图制作微机械电机，虽然微电机尚无实际应用，但正如离子敏场效应晶体管（ISFET）曾激励化学传感技术界去努力尝试各种新的化学敏感技术一样，微电机在全世界点燃了微加工技术研究的热情，探索各式各样微型传感器和执行器蔚然成风，微电机也使得微加工技术获得了 MEMS 的命名。在 1991 年，Analog Devices (Norwood, Massachusetts) 发布了第一款基于表面微加工的商业化产品 ADXL50，一种量程为 50g 的加速度计，用于汽车气囊 [“Analog Devices Combine Micromachining with BICMOS,” 1991]，到 2001 年，Analog Devices 表面微机械加速度计的月产量达到 200 万片（每片售价 $4）。表面微加工在商业上

所取得的第二项成功，是 Texas Instruments 的数字微镜器件™，也称为 DMD，这种表面微加工的可动铝质微反射镜是一种数字化的光开关，它可以精确地控制光源，以完成投影显示和复印应用 [Hornbeck，1995]。

在 Cronos 公司（位于美国北卡罗来纳州 Research Triangle Park，如今是 JDS Uniphase 属下的一家公司）和 Robert Bosch 公司（德国 Stuttgart），表面微机械工艺已经是非常成熟的制造工艺。

3.15 薄膜的机械特性

3.15.1 前言

表面微机械技术中的薄膜材料需要具备良好的化学、机械及电子特性，如出色的粘附性、低残余应力、低针孔密度、良好的机械强度以及化学稳定性等，这些特性主要依赖于淀积和生长工艺过程，热处理工艺也会改善材料的某些特性。薄膜成核和生长的具体过程，取决于衬底材料，与衬底表面的晶向有关。薄膜的特性与体材料有较大差别，这是因为薄膜的颗粒尺寸一般小于体材料，由此造成两者间存在多方面的差异，另外，薄膜的表面-体积比要高于体材料，且受到表面特性的影响大。

在本节，我们重点讨论薄膜淀积的物理特性，表 3-13 中给出了描述薄膜特性及其淀积过程的一些术语。

表 3-13 在描述淀积工艺时所要用到的薄膜方面的术语

术 语	说 明
膜	键能 < 10 kcal/mol
化学吸附膜	键能 > 20kcal/mol
成核（化）	吸附的原子形成稳定的原子簇
凝聚	核的初始形成
岛的成形	核在三维方向上的生长，特别是沿着衬底表面的生长
聚结（coalescence）	核相互接触，形成尺寸更大、轮廓更圆滑的外表
二次成核	岛之间的区域被二次成核形成的原子簇填满，从而形成连续的膜
薄膜的颗粒尺寸	一般小于体材料的，而且取决于淀积和退火条件（温度更高，颗粒更大）
表面粗糙度	在高温下较小，除了结晶开始之时；在低温下，较厚的薄膜具有更高的粗糙度；倾斜的淀积和沾污会使粗糙度增加
外延和无定形薄膜	表面粗糙度很低
密度	多孔化越高的淀积工艺所形成的密度就更小；密度能反映出薄膜结构的许多信息
晶体结构	吸附原子的活动性：无定形、多晶结构、单晶结构、或者纤维交织结构、又或首选的取向

在半导体工艺中，制作薄膜材料的初衷不是做承受载荷的机械结构，所以忽略对机械特性的研究。而在过去 20 年 MEMS 的研究历程中，人们逐步认识到掌握其机械特性的重要性，因为这些特性对于改善薄膜的可靠性和寿命极为关键，即使是在非结构性的应用中也是如此 [Vinci 和 Braveman，1991]。可见，表面微加工在很大程度上促成了对薄膜材料机械特性的

理解。

3.15.2 粘附性

各种薄膜材料之间以及薄膜与衬底之间的粘附性，对器件的总体性能和可靠性有一定影响，在微加工中，由于机械拉伸力的存在，粘附性显得更为重要。例如，在一个重复施加的机械力作用下，薄膜会从衬底剥离，导致器件失效。常用的粘附性测试方法，包括 Scotch ®胶带测试、磨损法、刮削法、减速法（超声和超高速离心方法）、弯曲法、拉伸法等 [Campbell，1970]。针对微机械薄膜结构，人们开发出一种新的粘附性原位测量方法，图 3-81 所示利用一个悬空的膜片结构来实现粘附性测量的方法。图 3-81A 中，薄膜片是悬空的，但仍固定在衬底上；图 3-81B 给出的是膜片被负载（气压）从衬底上剥离开来的情景；图 3-81C 表示相应的 p（压力）-V（体积）循环过程，在这一循环中，膜片先膨胀，然后剥落，最终被涨破。图 3-81C的阴影部分表示新的表面产生的所对应的 p-V功，其量值等于膜-衬底界面的平均附着功与测试中剥离的面积的乘积。

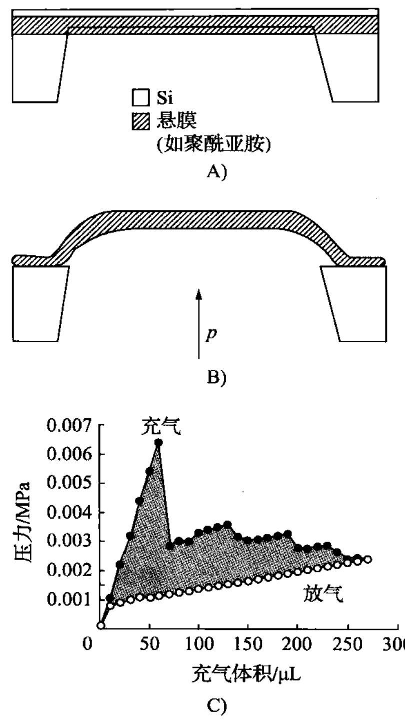


图 3-81 用于评估附着性的微机械结构
A）悬空膜 B）部分脱离衬底的膜——向外剥落 C）描述膨胀-收缩循环的压力-体积曲线。

衬底的洁净程度是实现良好的薄膜粘附的必要条件。粗糙的表面可以提供更多的接合表面面积和机械互锁，可以进一步改善薄膜的粘附性。提高淀积物的吸附能或在薄膜生长的早期增加成核位置的数量，也可以改善粘附性。薄膜和衬底之间的粘着能变化范围很大，从物理吸附下的不到 10kcal/mol，一直到化学吸附下的 20kcal/mol 以上，其中最弱的附着情形只涉及范德瓦尔力（参考表 3-13）。

在金属和氧化物衬底之间淀积一层可形成氧化物的元素将大大改善粘附性，如 Cr、Ti、Al 等，可以为随后的金属化提供良好的锚点，中间薄膜层的形成可以实现一种点阵到另一种点阵之间的连续过渡，从而形成最佳的粘附性。如果在各金属层间可以形成金属合金，则粘附性也可以得到改善。

3.15.3 薄膜内应力

3.15.3.1 薄膜内应力的定性描述

薄膜的开裂、剥落和空洞的形成都与应力有关。热膨胀系数、非均匀的塑性变形、晶格失配、替位和间隙杂质以及生长工艺等因素都可以导致失配，所以薄膜内部都存在残余应力。

图 3-82 列出了导致各种应力的种种因素，可以划分为固有的和非固有的两类 [Krulevitch，1994]。固有的应力（也称为生长应力，内应力）是在薄膜成核过程中形成的。非内应

力是由外部因素造成的，如温度梯度或者传感器封装所引入的应力，热应力是最普遍的一类非内应力，计算比较简单，一般出现在两种情形中：第一，结构由热膨胀系数不等的异质材料所构成，而温度变化处处均匀；第二，同质材料中存在温度梯度［Krulevitch，1994］。薄膜中的内应力常常要高于热应力，这是薄膜淀积过程的非平衡的本质所决定的。例如，在化学气相淀积中，淀积的原子（吸附原子）最先所占据的位置不一定是能量最低的结构位置，淀积速率过高或者吸附原子在表面迁移率过低时，这些首先吸附的原子可能被新到达的吸附原子钉在原位，于是便造成了内应力的发展。

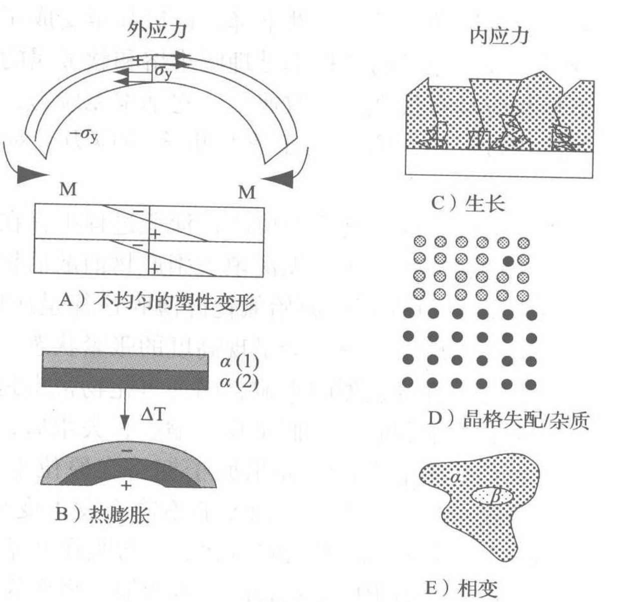


图3-82　固有和非固有残余应力的实例
A）除去负载后，非均匀的塑性变形所造成的残余应力。M＝粘附力矩　B）两种黏附在一起的材料间的热膨胀系数的失配；α（1）和α（2）是热膨胀系数　C）在薄膜淀积过程中，生长应力的逐步发展　D）外延薄膜的晶格参数与衬底的失配所导致的错配应力以及替位或者间隙杂质所造成的应力　E）伴随着相变而出现的体积变化所导致的应力

图3-82中给出的其他类型的内应力包括：变形应力，即部分材料在相变过程中经历了体积变化时发生的应力；失配应力，即在外延薄膜中，由于薄膜和衬底间的晶格失配而产生的应力；存在替位型或间隙型杂质时，点缺陷引起局部膨胀或收缩，可造成残余应力。除非薄膜厚度很大，否则薄膜中的内应力并不足以造成剥落。例如，要克服0.2eV的低吸附能，需要引入约5×10^9dyn/cm^2（10^7dyn/cm^2＝1MPa）的应力，高应力是造成薄膜翘曲或者开裂的主要原因。

压应力（即薄膜趋向于在平行于表面的方向上伸展）在薄膜淀积的初期就开始发展，在极端情况下（特别是厚膜）甚至会造成翘曲、起泡或者剥离。另一方面，薄膜内也可能存在张应力（也称为拉应力，即薄膜有收缩的趋势），如果张应力超过了薄膜的断裂极限，则会出现开裂现象。在淀积过程后期或者后续热处理过程中发生的原子重排，会导致薄膜材料的致密化或者伸展，从而缓解薄膜中残余的张或压应力的作用。

薄膜结构受到的残余应力影响是多方面的，重则导致结构失效，轻则影响机械响应。如果残余应力沿着薄膜生长的方向发生变化，则内部相应生成的弯矩将造成释放结构的翘曲。残余应力也会改变薄膜微谐振结构的谐振频率［参见式（3-63）］。此外，残余应力会导致电特性的退化并带来损耗，研究发现，未经退火、有内应力的金属薄膜的电阻率高于经过退火的同种薄膜的电阻率。当然，残余应力也有有益的一面，例如可以用来制作自调节的微结构［Judy］和改变形状记忆合金薄膜的定形结构［Krulevitch，1994］。

无论是以何种方式形成的薄膜内应力，其大小都在$10^8\sim5\times10^{10}$dyn/cm^{2}范围内，可能是张应力或压应力。在通常的淀积温度（50～几百℃）下，金属中的应力范围是$10^8\sim10^{10}$dyn/cm^{2}的张应力，难熔金属（Mo、Ta、Nb、W和Ta）的应力值一般较高，而软金属（Cu、Ag、Au、Al）的应力值则较低。在低温的衬底上生长的金属膜倾向于显示张应力，随

着衬底温度的上升而线性下降，最后甚至变成压应力，熔点低的金属向压应力转换的温度就越低。吸附原子的迁移率是理解难熔和软金属的特性的关键，铝等低熔点金属，即使在室温下也相应具有很高的扩散速率，它基本无应力，相反，钨的熔点较高，扩散速率很低，在溅射淀积过程中，它倾向于累积更多的应力。对于介质薄膜来说，一般是略低于金属的压应力。

张应力一般是这样形成的，淀积过程中存在副产物且随后变为气体被驱除，如果所淀积的原子的移动性不足，无法填入副产物消散后留下的空洞，则薄膜将出现呈现张紧的状态。由等离子 CVD 淀积的原始氮化硅薄膜往往呈压应力，因为其微观点阵中出现氢原子，那么经过退火处理后，薄膜会呈现高度的张紧状态，因为氢原子在这一过程中被驱除。退火对大多数氧化物有着强烈的影响，因为氧化物常常是多孔状结构，其中可以吸附或者释放出大量的水，吸满水分时，它们呈现压缩态；失水后，它们呈张紧态。热生长的 SiO_2 即使在干燥条件下也是呈压缩态的。如果原子拥挤在原位上（例如通过溅射得到的），薄膜将呈现压缩态。薄膜中的应力还随着深度的不同而发生变化，即存在应力梯度，例如，PECVD 淀积中所用的 RF 功率将影响到应力状态，薄膜在开始阶段呈张应力，其大小随着功率的增加而下降，最后，随着 RF 功率的进一步增加，将变为压应力。CVD 设备制造商们都在研制具有应力调控功能的新设备。

3.15.3.2 厚衬底上薄膜应力的定量分析

薄膜中的总应力一般可以由下式给出：

$$\sigma_{\text{tot}} = \sigma_{\text{th}} + \sigma_{\text{int}} + \sigma_{\text{ext}} \tag{3-48}$$

即外部施加的应力（σ_{ext}）、热应力（σ_{th}）以及各种内应力分量（σ_{int}）之和。如果薄膜应力在厚度方向上均匀分布，则各方向上的应力分量的形式如下：

$$\begin{aligned} \sigma_x &= \sigma_x(x,\ y) \\ \sigma_y &= \sigma_y(x,\ y) \\ \tau_{xy} &= \tau_{xy}(x,\ y) \\ \tau_{xy} &= \tau_{yz} = \sigma_z = 0 \end{aligned} \tag{3-49}$$

换句话说，上述三个应力分量都只是 x 和 y 的函数，在垂直于衬底的方向上，没有应力的出现，且不存在切应力 σ_{xy} [Chou 和 Pagano，1967]。式（3-49）也就简化成为如下的应力-应变关系：

$$\begin{aligned} \varepsilon_x &= \frac{\sigma_x}{E} - \frac{v\sigma_y}{E} \\ \varepsilon_y &= \frac{\sigma_y}{E} - \frac{v\sigma_x}{E} \\ \sigma_z &= 0 \end{aligned} \tag{3-50}$$

在各向同性的情况下，$\varepsilon = \varepsilon_x = \varepsilon_y$，

$$\sigma = \left(\frac{E}{1-\nu}\right)\varepsilon \tag{3-51}$$

式中，弹性模量和泊松比与方向无关。薄膜的单轴测量难度很大，于是促使人们使用双轴模量参数，而非单轴模量，$E/(1-\nu)$ 常常被称为双轴模量。这里所阐述的平面应力，只有在距离薄膜边缘若干个薄膜厚度（如三个厚度）的位置上才是一个良好的近似。

热应力。当薄膜采用高温淀积或者经历退火工艺时，由于薄膜与衬底的热膨胀系数存在差异，所以会形成热应力。薄膜在残余应力作用下出现的问题，可用如下描述来解释，设想将薄膜从高温衬底上剥下来，然后把系统冷却到室温，衬底的平面尺寸只会出现微小收缩，而薄膜的尺寸会显著减小；如果要重新将薄膜粘附到衬底上，并实现完全覆盖，则必须利用拉伸负载使薄膜伸展开，产生均匀的径向应变 ε，当薄膜与坚硬的衬底间完全粘附后撤除负载，且在整个粘附过程中没有出现松弛，薄膜的内应力不变。从定性的角度来分析上述假设的可信度，薄膜厚度一般在 1μm，淀积在直径 4in（1in = 0.0254m）、厚度为 550μm 的硅片上，在这种情况下，衬底的厚度比薄膜的厚度高出三个数量级，由于弯曲刚度与厚度的 3 次方成正比，衬底相对于薄膜而言是刚性的。可见，这个假设是适用的。

为了从式（3-51）中计算出残余的热应力，必须知道薄膜的弹性模量，以及与残余应力相关的体积变化，即薄膜与衬底之间在热膨胀方面存在的差异所导致的热应变 ε_{th}。

图 3-83 描述了一个定量化的实例：一层聚酰亚胺薄膜，在 400℃ 淀积温度（T_d）下是无应变的，在一个热膨胀系数不同的硅衬底上冷却到室温 T_r（25℃）。

相应产生的应变为

$$\varepsilon_{th} = \int [\alpha_f(T) - \alpha_s(T)]\,dT \qquad (3\text{-}52)$$

式中，α_f 和 α_s 代表聚酰亚胺膜和硅衬底的热膨胀系数。

于是，相应的热应变可以取正号或负号，具体则取决于 α_f 和 α_s 之间的相对大小：正号为张应力，负号为压应力。聚酰亚胺的热膨胀系数（$\alpha_f = 70\times10^{-6}$/℃）大于 Si 的（$2.6\times10^{-6}$/℃），可以预计将出现张应力。在高温下，在硅上生长或者淀积 SiO_2，会引入压缩性的应力分量[$\alpha_f(0.35\times10^{-6}/℃) < \alpha_s(2.6\times10^{-6}/℃)$]。

假定各材料热膨胀系数与温度无关，式（3-52）可以简化为

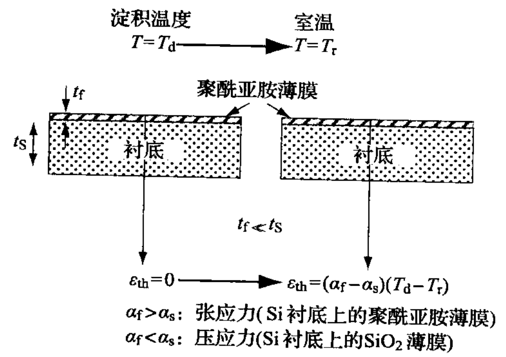


图 3-83 热应力。张紧还是压缩，是由薄膜和衬底的热膨胀系数之间的相对大小来决定的。假设在温度 T_d 下淀积的、无应变的薄膜冷却到室温 T_r 下，其衬底具有不同的热膨胀系数。

$$\varepsilon_{th} = (\alpha_f - \alpha_s)(T_d - T_r) \qquad (3\text{-}53)$$

在室温下，在硅上淀积的聚酰亚胺膜的热应变 ε_{th} 为 25×10^{-3}。双轴模量是 5GPa，其中 $E=3$GPa，$\nu=0.4$；从式（3-51）可得，残余应力 σ 为 125MPa 的拉应力。

内应力。内应力 σ_i 反映了材料的内部结构，人们对内应力的理解不如对热应力的理解透彻，而前者往往高于后者［Guckel］。内应力取决于厚度、淀积速率（缺陷的锁定）、淀积温度、环境压力、薄膜制备方法、所用的衬底类型（晶格失配）、生长中的杂质的引入以及其他因素，所以对内应力的分析十分复杂。下面给出对引起内应力的不同因素进行半定量化的描述。

- 掺杂（$\sigma_{int}>0$ 或者 $\sigma_{int}<0$）。掺杂原子或离子的半径以及所替代的位置决定了内应力是正还是负（$\sigma_{int}>0$ 即张应力，$\sigma_{int}<0$ 即压应力）。对于掺杂硼的多晶硅，其硼原子的尺寸与硅原子相比很小，于是相应的薄膜呈现张应力（$\sigma_{int}>0$）；掺杂剂为磷时，其原子尺寸与硅相当，因此薄膜将具有压应力（$\sigma_{int}<0$）。

• 原子轰击（$\sigma_{int}<0$）。溅射出的原子和工作气体所形成的离子轰击会提高薄膜的致密度，于是增加其压应力。在低工作气压（1Pa）和低工作温度下获得的磁控溅射薄膜常常会表现出压应力。

• 微空洞（$\sigma_{int}>0$）⊖。如果淀积过程中产生的副产物以气体形式逸散，而原子的横向扩散又太慢，不足以填补所有的空洞，则此时薄膜中会出现微空洞，且呈张紧状态。

• 气体的俘获（$\sigma_{int}<0$）。以 Si_3N_4 中滞留的氢气为例，退火可以除去这些氢元素，于是，如果氢的含量足够低的话，则原先表现为压应力的氮化硅薄膜会转而呈现张紧状态。

• 聚合物在固化过程中出现收缩（$\sigma_{int}>0$）。聚合物在固化过程中出现的收缩会导致强烈的张应力，这与上面阐述的聚酰亚胺的情形一样。聚合物呈随时间变化的机械响应特性（粘弹性），因此聚合物的机械特性的测量也存在特有的问题；在设计聚合物机械结构时，需要重点考虑这个因素 [Maseeh 和 Senturia，1990]。

• 晶界（$\sigma_{int}=?$）。在晶粒间界上的原子间距是各异的，其大小取决于应变，这是应力的本源，如，多晶硅的压应力及其与晶粒结构和原子间距之间的相互关系，目前尚不完全清楚（参见下面示出的颗粒粗大和细腻的硅材料的特性）。

要进一步阅读有关薄膜应力的知识，可以参见 Hoffman（1976，1975）。在 http://www.uccs.edu/tchriste/courses/PHYS549/549-lectures/mechchar.html 有一个短的教程可下载。

3.15.4 应力测量技术

3.15.4.1 前言

存在应力的薄膜会使薄衬底弯曲，张应力会使表面成为凹面，压应力则使表面成为凸面。最常用的薄膜应力测量方法，就是基于衬底弯曲原理的，采用的方法有：测量圆片中心的位移可以得到薄衬底在应力作用下产生的变形；或者测量悬臂梁自由端的偏移得到梁的曲率半径，并导出应力量值。局域应力测量采用先进的 X 射线、声学、Raman 光谱、红外光谱以及电子衍射等分析工具，局部应力与衬底弯曲方法测到的应力值不一定相同，因为应力是通过显微手段测量到的，而变形主要是在宏观尺度上引入的。因此，必须建立能够准确描述宏观力、位移及内部形变之间的关系模型。利用在线检测结构，如直接用待测薄膜制作成的应变计，也可以实现对局部应力的测量。微加工而成的悬空、受压薄膜，其挠度可以通过探针、激光或者显微方法来测量。内应力会影响微结构的频率响应特性 [参见式（3-63）]，而该特性可以通过激光、频谱分析仪或者频闪仪等手段测量出来。残余应力可以通过圆片弯曲和微结构的挠度来确定，而薄膜的材料结构可以通过 X 射线衍射和透射电子显微学方法（TEM）来研究。Krulevitch 等人试图建立多晶硅材料结构与残余应变之间的联系。下面，我们将对各种应力测量技术进行综述，首先介绍几种传统方法，接下来阐明借助表面微机械器件进行应力测量时遇到的挑战和存在的机遇。

3.15.4.2 圆盘法

在确定薄膜应力的过程中，人们只对 x 和 y 方向上的应力感兴趣，因为承受大应力的薄膜只会通过让衬底发生弯曲，使之在垂直方向上产生形变来实现自身的伸展或收缩。垂直方

⊖ 原书为“int>0”。——译者注。

向上的变形不会在衬底上引入应力，因为它可以在该方向上自由变形。因此，通过测量弯度或者衬底曲率半径上的变化可以获取非常精确的应力量值。薄膜中的残余应力很大，采用光学或者电容测量仪就可以测量出相应的衬底挠度。

圆盘法是最常用的方法，根据在工艺前后对圆盘形衬底（例如硅圆盘）的中心点挠度的测量结果来实现应力测量的。因为圆片形状的任何变化都可以直接归结为所淀积薄膜的应力，通过测量这些变化来计算应力就变得简便易行。薄膜应力可以通过 Stoney 公式算出：

$$\sigma = \frac{1}{R}\frac{E}{6(1-\nu)}\frac{T^2}{t} \tag{3-54}$$

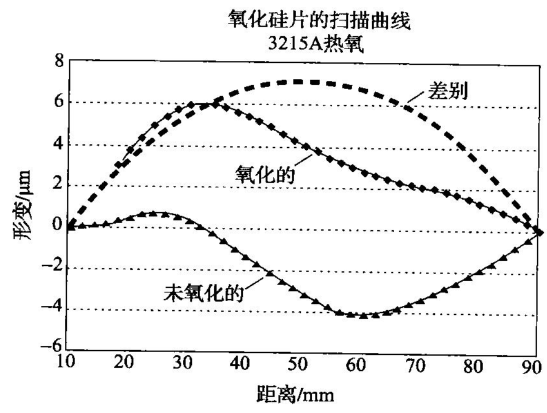
式中，R 为发生弯曲的衬底的曲率半径，$E/(1-\nu)$ 为衬底的双轴向模量，T 为衬底的厚度，t 为附着的薄膜的厚度。

与其相应的假设条件包括：

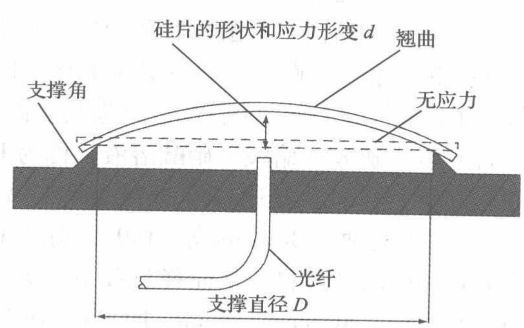
- 衬底很薄，相对于薄膜的法线而言，其横向方向上的特性是各向同性的。
- 所附着的薄膜的厚度远小于衬底的厚度，且薄膜的厚度均匀。
- 圆盘状衬底/薄膜系统的温度分布是均匀的。
- 圆盘状衬底/薄膜系统不受机械约束。
- 没有薄膜时，圆盘状衬底无弯曲。
- 薄膜应力在两个轴向上是相等的，且均匀分布在整个衬底上。

对于硅上的薄膜来说，t/T 约为 10^{-3} 的数量级。假设薄膜厚度均匀且应力均匀的等双轴向分布。化学气相淀积（CVD）可以产生相对均匀的薄膜，溅射淀积薄膜的参数在整个衬底上的分布却会出现较大的变化，实际上残余应力在薄膜的厚度方向上会出现显著的变化。式（3-54）只能给出平均化的薄膜应力。对于在各向异性衬底上淀积的薄膜，衬底在横向上（相对于法线）各向同性的假设不完全成立。使用 <100> 或者 <111> 晶向硅片［式（3-20）］等具有一定的各向异性特性的衬底时，各向同性的假设还适用。衬底中固有的弯曲可以在薄膜淀积前测量出来，并叠加到最后测量出的曲率半径上。下例可以说明弯曲程度的大小：1μm 热生长的二氧化硅可以导致 4in 硅片产生 30μm 翘曲，对应的曲率半径是 41.7m。

下列公司可以提供基于圆盘法的应力测量仪器：ADE Corp. Tropel KLA Tencor Instruments。图 3-84A 示出了 Tencor 的光学应力分析系统的样品测量结果。图 3-84B 描述了 Ion-



A)



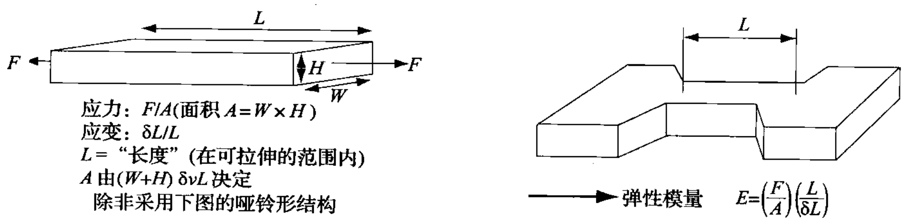
B)

图 3-84 服务于应力分析的曲率测量
A）Tencor 的 FLX 2908 应力分析仪的结果示例表明了应力是如何从硅片的曲率的变化中导出的 B）Ionic Systems 公司使用的光反射技术，用于测量圆片的曲率

ic System 的光学应力分析仪的测量原理。上述的技术中，没有一种可以测量低模量材料（如聚酰亚胺）中的应力，所以悬空膜片方法将更为适用。

3.15.4.3 薄膜机械特性的单轴测量

利用应力测试设备来测量薄膜时会遇到许多问题，例如，通过测量单轴张力来获取弹性模量，该方法对于宏观样品来说很有效，但是对于小样品的测量而言却是有问题的。测试公式见图3-85A，图中“计量长度 L”代表了允许其伸长的长度，而面积 $A(=W\times H)$ 是测试样品的截面积，施加的应力为 F/A，通过测压元件测出应变 $\delta L/L$，可以通过一个 LDVT 或者位移变送器（如 Instron 1123）测量。弹性模量可以从下式导出：



A) B)

图 3-85 弹性模量的测量

A）利用条形结构 B）利用哑铃形的工字形试样

$$E=\left(\frac{F}{A}\right)\left(\frac{L}{\delta L}\right) \tag{3-55}$$

如何在不改变 A 的情况下夹持样品，是大小样品都会遇到的问题。在样品拉长的过程中，A 也将缩小，幅度为（$W+H$）$\delta\nu L$。制作工字形样品（Instron 样品）将可以解决上述问题（参见图 3-85B）。工字形样品上的夹持部分还会产生末端效应，给 L 的测量带来不确定性。要在薄膜上制作工字形样品则更具挑战性，因为薄膜必须与衬底分离开，其应力状态会发生变化，而且移除的过程还可能会改变薄膜的性状。

与粘附性测量一样，人们正在对基于微加工的薄膜内应力测量的新技术开展研究，这些新技术能够实现对局部特性的测量。

图 3-86A 给出了聚酰亚胺薄膜制作微 Instron 样品的工艺流程。聚酰亚胺以多次涂敷的方式淀积在 p+硅膜上，每一层在 130℃下前烘 15min，达到既定厚度后，聚酰亚胺薄膜在氮气中固化 1h（a）。随后在上面蒸发覆盖一层铝（b）。通过湿法腐蚀在铝层上形成 Instron 样品图形（磷酸-醋酸-硝酸溶液，称为 PAN 腐蚀剂）（c）。干法刻蚀将该图形转移到聚酰亚胺膜上（d）。在通过湿法腐蚀除去 Al 掩膜后，利用湿法各向同性腐蚀（HNA）或者 SF_6 等离子刻蚀［Bressers 等，1996］除去 p+支撑层（e），最终沿着四个预先腐蚀出的分划线去除侧面的硅材料，从而释放残余应力（f）。余下的硅可以作为 Instron 样品的夹持部分的支撑结构［Maseeh-Tehrani，1990］。加工出的结构可以像任何其他宏观样品一样来操作，而不需要将样品从衬底上移走。该技术实现了对多种聚酰亚胺的应力/应变数据的测量。图 3-86B给出了 Dupont 公司的聚酰亚胺 2525 的测量结果，可见，该材料的断裂应力和应变分别为 77MPa（σ_b）和 2.7%（ε_b），弹性模量为 3350MPa。

图 3-87A 是一个能确定薄膜的应变以及极限应力的微测试结构［Senturia，1987］。一个悬空的矩形聚合物膜片被加工成非对称结构，然后其下方的支撑硅材料被除去。释放

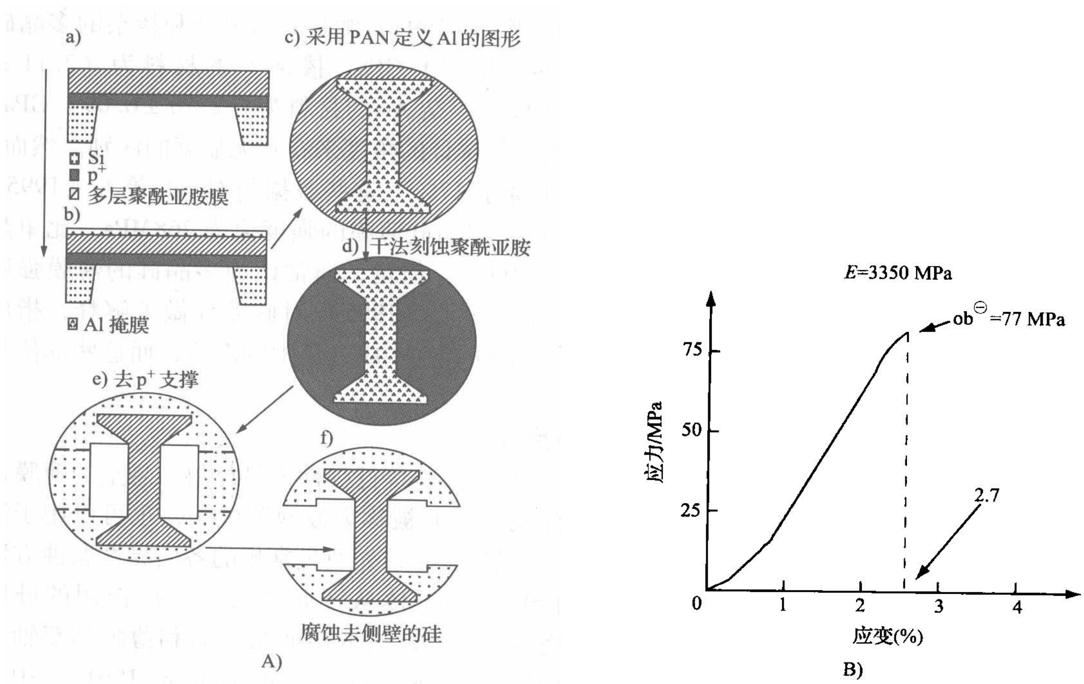


图 3-86　单轴应力测量

A）用于测量单轴应变的哑铃形样品的制造工艺　B）Du Pont 的 252 聚酰亚胺的应力-应变关系

后，宽的悬空膜条（宽度为 W_1）会拉伸颈部（总宽度 W_2），使得它从最初由掩膜版所定义的位置向释放后的最终位置的右侧发生偏转 δ。薄膜中的残余张应力造成了图 3-87A 中的变形 d。通过改变几何设计，有望制作出在细段处只出现很小应变的结构，而其他结构在细段处发生的应变会超出极限应变。对于应变较小的情况，用线弹性模型就足以描述的情形来说，偏转 δ 与应变之间可以建立如下的关系：

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{E} = \frac{\delta\left(\dfrac{W_1}{L_1} + \dfrac{W_2}{L_2}\right)}{W_1 - W_2} \qquad (3\text{-}56)$$

图 3-87B 是两个释放后的结构照片，其中一个的颈部较厚，而另一个的颈部非常薄，以至于它们在膜片刚被释放时就出现了断裂。根据薄膜的残余张应变以及出现失效的结构的几何形状，所用的聚酰亚胺的极限应变被确定为 5%。

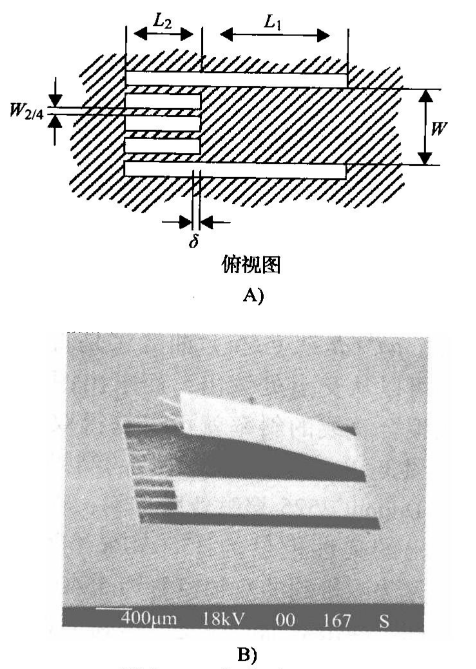


图 3-87　极限应变

A）应力－比－模量（应变）的测试结构和极限应力的测试结构　B）两个被释放的结构，其中一个的应变已经超出了薄膜的极限应变，使得其颈部结构出现了断裂

⊖　原文有误，应为 σ_b。——译者注。

使用类似的微机械张应力测试结构，Bieble 等人（1993）测量了未掺杂和掺杂的多晶硅的断裂强度，结果表明，未掺杂材料为（2.84 ±0.09）GPa，掺杂 P 的材料为（2.11 ±0.10）GPa，掺杂 B 的材料为（2.77 ±0.08）GPa，掺杂 As 的材料为（2.70 ±0.09）GPa。使用浓 HF 或者缓冲的 HF 释放的样品的测量值，从统计的角度来看并无显著的区别。然而，在腐蚀时间上却增长了 100%，同时断裂应力下降了 17%。这些数据与 Greek 等人（1995）进行的原位拉伸强度测试结果截然不同，其未掺杂多晶硅薄膜的强度值为 768MPa，比单晶硅（6GPa）低了近 10 倍［Ericson 和 Schweitz，1990］。但是，通常认为多晶硅的薄膜强度要高于单晶硅的（参见下文“薄膜强度”）。Greek 等人（1995）对此差异做了解释，指出他们的多晶硅薄膜表面与单晶硅相比非常粗糙，上面有许多应力集中的部位，而这些部位是断裂裂纹最初形成的区域。

3.15.4.4 薄膜机械特性的双轴测量：悬空膜片法

在前面曾经指出，圆盘应力测量法不适合于聚酰亚胺等低弹性模量材料，悬空的薄膜片则很适合。图 3-81 所示的用于测试粘附性的结构，有时被称为鼓泡测试法，也可以用于测量低弹性模量材料的应力。这类测试结构的加工过程是，首先通过常规的各向异性腐蚀方法形成硅膜片，然后涂敷待测材料，最后利用 SF_6 等离子体从背面除去起支撑作用的硅膜［Senturia，1987］。向薄膜一侧加压并测量其挠度，就可以提取出残余应力和薄膜的双轴模量。对悬空薄膜的加压可以通过气体或者点加载器来实现［Vinci 和 Braveman，1991］。中等变形（应变小于 5%）条件下的负载－挠度曲线符合下列表达式：

$$p = C_1 \frac{\sigma t d}{a^2} + C_2 \left(\frac{E}{1-\nu}\right) \frac{t d^3}{a^4} \tag{3-57}$$

式中，p 为薄膜两侧的压力差；d 为中心的挠度；a 为初始半径；t 为薄膜厚度；σ 为初始的薄膜应力。

描述圆形膜的简化 Cabrera 模型中，常数 C_1 和 C_2 分别等于 4 和 8/3。要获得圆形和矩形膜的更精确的解，以及了解其他模型，可以参考 Maseeh-Tehrani（1990）。式（3-57）所示的关系可以同时确定 s 和双轴弹性模量 $E/(1-\nu)$。pa^2/dt－$(d/a)^2$ 曲线将是直线，残余应力可以从交点处读出，而求出图中最小二乘法拟合直线的斜率就可以获得双轴弹性模量。图 3-88 是一个有代表性的结果。对于同一种 Dupont 2525 聚酰亚胺材料，在单轴测试中求出的弹性模量为 3350MPa（图3-86B），而该方法测量到的双轴模量为 5540 MPa，残余应力值为 32MPa。残余应力－双轴模量之比，也被称为残余双轴向应变，达到了 0.6%。在评估薄膜开裂所带来的可靠性问题时，后一个量必须与极限应力值进行比较。与单轴测试一样，若将薄膜加载到弹性极限点，就可以确定屈服强度和应变。

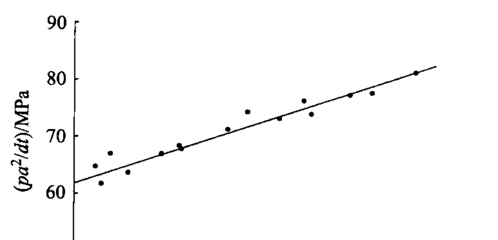


图 3-88　一种聚酰亚胺薄膜（Du Pont 2525）的负载-挠度数据。从交点处可以计算出残余应力值为 32MPa，从斜率可以计算出双轴模量为 5540MPa

3.15.4.5 薄膜的泊松比

薄膜的泊松比的测量要比弹性模量困难得多，因为薄膜在承受面内的切应力时倾向于发

生离面弯曲。Maseeh 和 Senturia（1989）将单轴和双轴向测量结合起来，计算出了聚酰亚胺的面内泊松比。例如，对于 Dupont 聚酰亚胺 2525，测定 E 为 3350MPa，双轴模量 $E(1-\nu)$ 为 5540MPa，从而求出泊松比 ν 为 0.41 ±0.1。必须降低双轴和单轴测量中的误差，以提高泊松比的可信度，目前，泊松比的测量精度局限在约 20% 的水平上。

3.15.4.6 其他测量内应力的表面微机械结构

其他的各种表面微机械结构也已经在薄膜测量中得到了应用。我们将在这里进行简要的述评，感兴趣的读者可以查阅原始文献了解更多的细节。

双端固支梁。使用长度逐渐增加的多条双端固支梁并确定临界的屈曲负载，从而导出多晶硅薄膜中的残余压应力（Sekimoto 等，1982；Guckel 等，1985），如图 3-89A 所示。残余应变（$\varepsilon=\sigma/E$），可以从发生屈曲的临界长度 L_c（描述杆的弹性失稳的 Euler 方程）求出：

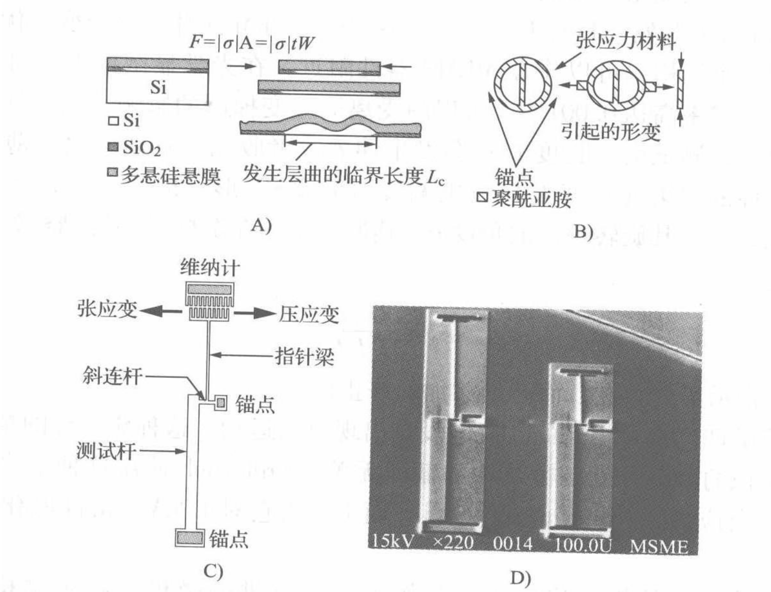


图 3-89 一些用于应力测量的微机械结构

A）双端固支梁：测量双端固支梁的临界屈曲长度可以实现对残余应力的测量 B）带横臂的圆环：可以通过圆环结构上横跨的臂上引入的屈曲来测量 C）能测量张或压应力的应变计的原理图 D）两个应变计的 SEM 显微照片

$$\varepsilon=\frac{4\pi^2}{A}\frac{I}{L_c^2} \tag{3-58}$$

式中，A 是梁的截面积，I 是惯性矩。如，长度为 500μm、膜厚为 1.0μm 的长梁，通过屈曲梁法可以检测到低至 0.5MPa 的压缩应力。这种简化的 Euler 方法并没有考虑附加效应，如残余应力梯度所造成的内部力矩等。

圆环－横臂结构。张应变可以通过一系列圆环结构来测量（图 3-89B），这些结构通过一条直径上的两个端点固定在衬底上，而在正交方向上横跨了一条双端固支梁。在除去牺牲层后，环上的张应变会使横梁受到压缩；该梁的临界屈曲长度可以与平均应变联系起来。

游标尺。前两种测量结构都需要采用结构阵列的形式，由于空间有限，它们并不能方便

地与有效微结构集成到一起。研究者开发出游标尺结构来测量残余应变所导致的结构位移。Kim（1991）是这一想法最早的探索者，他提出的装置由固定在两个相对的点上的两条悬臂梁构成，残余应变使梁的终端出现偏移，该偏移量通过游标尺结构来测量。这种方法只需要一个结构，但是，利用一条500μm的梁所能实现的应变测量分辨率仅为0.02%。此外，如果存在离面应变梯度，则游标尺结构会指示错误的应变值。其他类型的直接应变测量装置是Allen等人（1987）以及Mehregany等人（1987）提出的T形和H形结构。利用光学方法测量T形和H形结构的尖端运动，只有在很长的梁的情况下才可行（大于2.5μm），占用面积较大，且结构复杂也使得人们必须通过有限元方法才能分析其输出结果。Goosen等人（1993）所提出的应变放大结构也具有上述的特点，两条相对梁的相互连接使得这些梁的残余应变能推动作为仪表指针的第三根梁发生偏转，指针的旋转量则指示了残余应变的大小。图3-89C所示为一种能测量残余的张、压应力的微机械应变计的原理图，它由California大学Berkeley的Lin等人开发［Lin，1993］，图3-89D是SEM照片。该应变计优于其他在线应变计，它只使用一个结构，可以作在MEMS器件附近，在光学显微镜下就可以确定是张应力还是压应力，分辨率高达0.001%，可以耐受离面应变梯度的影响。当器件在牺牲层腐蚀工艺中完成释放后，测试梁（长度L_t）会发生伸展或者收缩，具体取决于薄膜残余应力的特性，这使得柔性的斜梁（长度L_s）发生偏转而呈“S”形。指针梁（长度L_i）位于发生变形的梁的拐点处，将其旋转一定的角度θ，其偏转量δ在游标尺刻度结构处读出。残余应变量可以计算为：

$$\varepsilon_f = \frac{2L_s\delta}{3L_iL_tC} \tag{3-59}$$

式中，C是由于指示梁的存在，而必须添加的修正因子。

上式是从简梁理论推导出来的，假定没有出现离面运动。这种应变计的精度很高，因为它的输出与所淀积的薄膜厚度和微结构的截面无关。Krulevitch使用这种结构测量了原位掺磷的多晶硅的残余应力［Krulevitch，1994］，而Lin用它对LPCVD富硅氮化硅薄膜进行了测试。

Ericson等人在Lin的工作启发下，制作了一个改进的微机械指示结构［Ericson等，1995］，可以优于0.5MPa的分辨率测量出内应力，他们用这种方法测量了厚（10μm）、薄（2μm）的多晶硅薄膜。

横向谐振器。Biebl等人（1995）通过测量梳齿驱动的多晶硅横向谐振器的机械响应特性，提取出了原位掺磷的多晶硅的弹性模量（参见图3-97）。结果表明，在610℃淀积并在1050℃下退火后的重掺杂磷的薄膜（磷化氢-硅烷的摩尔比为1.0×10^{-2}），其弹性模量为（130±5）GPa。淀积温度为560℃，磷化氢-硅烷的摩尔比为1.6×10^{-3}时，所提取的薄膜的弹性模量为（147±6）Pa。

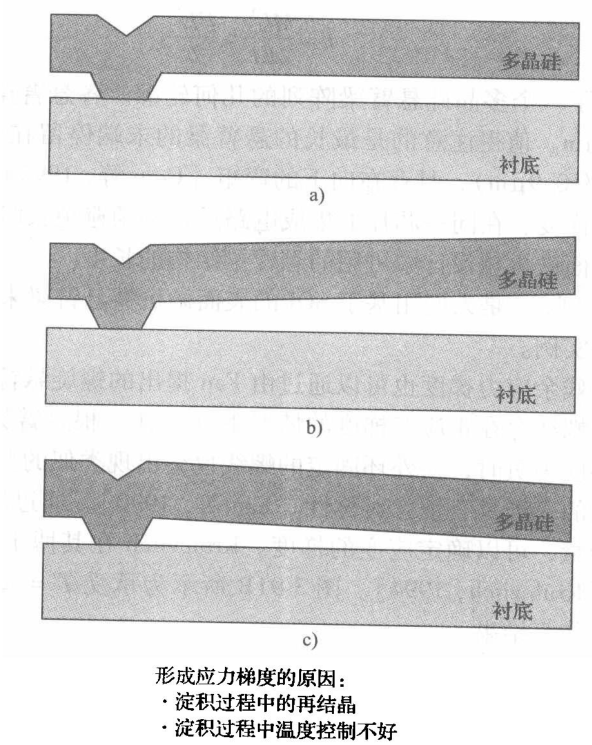
3.15.4.7 利用悬臂梁和螺线悬臂梁测量应力梯度

在膜厚方向上应力分布的不均匀性，也称为应力梯度，会导致悬臂结构向衬底弯曲或者向背离衬底的方向弯曲，因此，需要对多晶硅薄膜中的应力梯度进行控制，以确保结构释放后保持平直。利用非接触式的表面形貌测量手段对简单的悬臂梁［Core等，1993；Chu等，1992］或者螺线悬臂梁［Fan等，1990］进行测量，可以得到应力梯度。

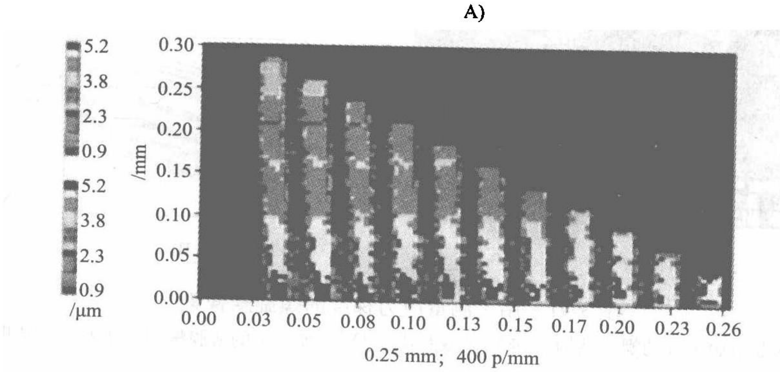
悬臂梁。悬臂梁从衬底上释放后，其厚度上的应力变化所造成的变形情况如图3-90A所

示。造成悬臂梁弯曲的弯矩是由释放前产生的应力所形成，如下式：

$$M = \int_{-t/2}^{t/2} zb\sigma(z)\,\mathrm{d}z \tag{3-60}$$



A)



B)

图3-90 A）用于测量应力不均匀性的微悬臂梁挠度：a）无梯度；b）表面附近的张应力更高；c）表面附近的张应力更低 B）多晶硅悬臂梁阵列的几何轮廓的平面分布图

式中，$\sigma(z)$ 为薄膜中残余应力随厚度的变化，b 为悬臂梁的宽度。

假定应变梯度 Γ（物理尺寸：1/长度）为线性的，于是，$\sigma(z) = E\Gamma z$，式（3-60）可以变换为：

$$\Gamma = \frac{M(12)}{Ebt^3} = \frac{M}{EI} \tag{3-61}$$

式中，矩形截面的惯性矩为 $I = bt^3/12$。

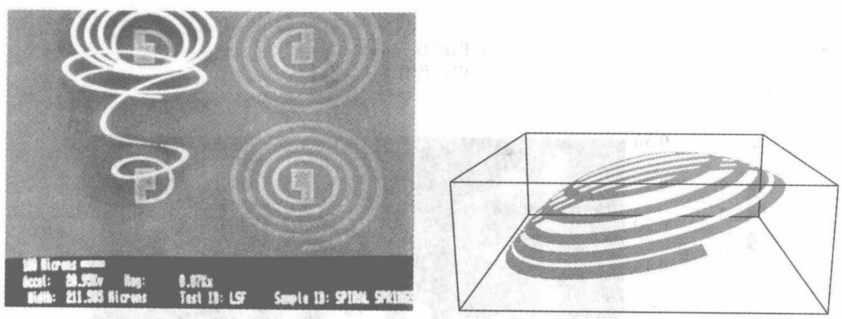
根据梁的理论，向悬臂梁的末端施加弯矩时，所测量到的挠度 z（即悬臂梁的端点的垂直偏移）为

$$z = \frac{ML^2}{2EI} = \frac{\Gamma L^2}{2} \tag{3-62}$$

图 3-90B 给出了一个多晶硅悬臂梁阵列的几何轮廓。各悬臂梁的长度从 25μm 以 25μm 的增量增加到 300μm。值得注意的是最长的悬臂梁的末端停留在低于锚固支撑点的高度上（与衬底的距离短约 0.9μm），且存在向下的弯矩 [Core 等，1993]。经过高温退火后，可以减小或者消除应力梯度。在同一芯片上集成电路后，必须避免长时间的高温处理。因此，应力梯度会限制在表面微机械设计中可用的悬臂梁结构的长度。

3.21 节中的实例 3，是人们用基于 SOI 的表面微机械悬臂梁来测量生物分子吸附所引入的表面应力的一个实例。

螺旋悬臂梁。残余应力梯度也可以通过由 Fan 提出的螺旋悬臂梁来测量，如图 3-91A 所示。在中心固定的螺线存在正应变梯度的情况下（会让一根悬臂梁向上弯曲）会向上翘起、旋转并收缩，而梯度为负时，在外环固定的螺线也会出现类似的变形。理论上，正、负梯度所产生的螺线状梁的变形具有镜像对称性 [Fan 等，1990]。通过测量螺线结构的侧向收缩、高度变化或者旋转量，可以确定应变的梯度。Krulevitch 在其博士论文中提供了仿真螺线结构的计算机代码 [Krulevitch，1994]。图 3-91B 所示为承受 $\Gamma = \pm 3.0\mu m^{-1}$ 的弯矩的螺线状梁在释放后的变形仿真结果。



A)　　　　B)

图 3-91　用于测量应力梯度的螺旋悬臂梁

A）未经处理的多晶硅膜形成的螺线结构的 SEM 显微照片　B）微加工出的薄膜螺线结构的仿真结果，G = 3.00mm

Krulevitch 对上述所有的多晶硅薄膜表面微机械应力和应力梯度测量结构进行了比较 [Krulevitch，1994]，见表 3-14。Krulevitch 发现，根据屈曲判据来确定压应力的双端固支梁结构可以获得有条理的和可重复性很好的结果。与微机械螺线梁相比，基于圆片弯曲的应力分布测量能够可靠地确定平均应力和真实应力梯度。弯曲悬臂梁的测量很难得到广泛应用，因为多晶硅主要呈现负的应变梯度，因此悬臂梁将与衬底接触。应变计型的刻度盘结构在极为狭窄的应变梯度范围内有用。如果应变梯度过大，则长梁的弯曲会掩盖伸长效应，使得人们无法读取游标卡尺式的指示器。

表 3-14　测量薄膜残余应力的各种技术的比较

测量技术	可测量的应力状态	评　论
圆片弯曲	应力梯度、平均应力	整个圆片上的平均应力，可以提供真实的应力梯度，分辨率约为 5MPa
游标卡尺式应变计	平均应力	局部应力，动态范围小，分辨率 = 2MPa
螺旋悬臂梁	应力梯度	局部应力，提供等效的线应力梯度
翘曲的悬臂梁	大的正应力梯度	局部应力，提供等效的线应力梯度
双端固支梁	平均压应力	局部应力测量

3.15.5　薄膜强度

硅材料中错位运动的激活能很高（2.2eV），当温度低于 673℃时，在单晶硅中几乎不会出现任何塑性流动，且多晶硅的晶粒间界会阻碍位错运动，因此，多晶硅薄膜在室温下可以视为一种理想的脆性材料［Biebl 等，1995］。薄膜往往具有很高的屈服强度，其量值可以高达体材料的 200 倍［Campbell，1970］。

压痕（硬度）实验是测试体材料特性的主要方法，通过将一个硬质、具有特定形状的尖点压入材料表面并观察压痕来实现。但是这种方法对厚度低于 5×10^4 Å 的薄膜并不适用。于是，人们研发出了专门的仪器（例如，纳米压痕仪），这种仪器在薄膜上压出印痕，并将此过程中的负载和位移数据记录下来，再分析处理负载曲线得到薄膜的特性。这种方法消除了压印后再测量压痕尺寸的做法所带来的误差，还可以像标准的拉伸测试那样连续检测负载/位移数据。负载分辨率可以达到 0.25μN 以上，位移分辨率为 0.2 ~ 0.4nm，样品的 $x-y$ 定位精度为 0.5μm。采用这种方法，已经建立了薄膜硬度和弹性模量以及单轴强度之间的关系，其中，硬度的计算必须考虑到塑性和长距离的弹性变形。如果压痕的深度超过薄膜厚度的 10%，则还必须考虑衬底对弹性硬度的贡献，并进行修正［Vinci 和 Braveman，1991］。此外，利用 AFM 可以在 μm 到 pm 尺度范围内确定硬度和弹性模量等机械特性［Bushan，1996］。Bushan 在 *H* 和 *book of Micro/Nanotribology* 一书［Bushan，1995］中对这一领域进行了全面介绍。

3.16　表面微加工工艺

3.16.1　基本工艺流程

图 3-92 给出了用于制作多晶硅桥的表面微加工工艺流程［Howe 和 Muller，1983；Howe，1985］。牺牲层淀积到覆盖有缓冲和隔离作用的隔离层的硅衬底上（图 3-92A），LPCVD 淀积的磷硅玻璃（PSG）是最佳牺牲层材料，因为它在 HF 中的腐蚀速率甚至比 SiO_2 还快。为了保证均匀的腐蚀速率，必须将硅片在炉中加热到 950 ~ 1100℃，或进行快速退火（RTA），使 PSG 薄膜致密化［Yun，1992］。如图 3-92B 所示，第一块掩膜版被用于对牺牲层的光刻，随后微结构薄膜材料（可以是多晶硅、金属、合金或是介质材料）被淀积到牺牲层上（图 3-92C）。在氮气气氛和 1050℃的温度下对多晶硅进行 1h 的炉退火，可以减少热膨胀系数失配所造成的应力和该薄膜成核与生长过程中所形成的应力。快速退火对于减少多晶硅的应力

也同样有效［Yun，1992］。微结构层用第二块掩膜版光刻，而后在 CF_4+O_2或者 CF_3Cl+Cl_2等离子体中刻蚀出图形（图 3-92D）［Adams，1988］。最后，选择性湿法腐蚀牺牲层来释放结构，如选用 49% HF 溶液（图 3-92E）。该表面微加工技术适用于各种薄膜和结构，只要牺牲层可以被腐蚀干净而微结构、隔离层或者衬底不被明显腐蚀即可。一般情况下，表面微加工中可以包括 4～5 层的结构层和牺牲层，更多层也是可以实现的，如，Sandia 的 SUMMIT 多晶硅表面微加工工艺，就可以采用多达 5 层的多晶硅和 5 层氧化硅层。

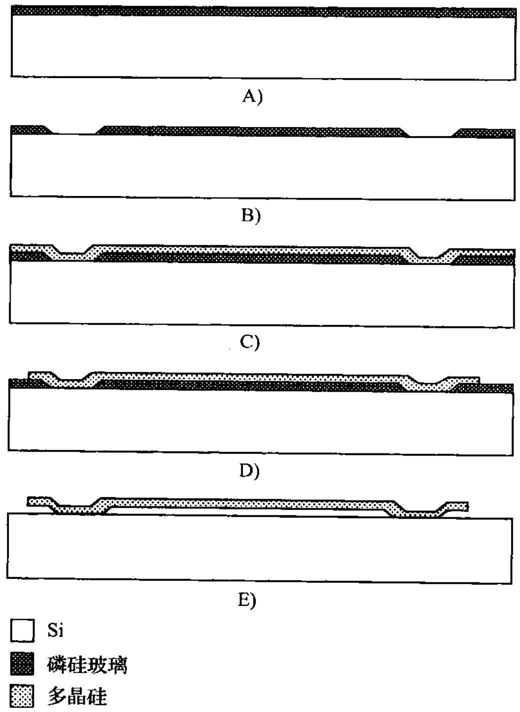


图 3-92 基本的表面微加工工艺流程

A）间隔层的淀积（薄的电介质绝缘层未示出） B）用掩膜版 1 对基础层进行图形化 C）微结构层淀积 D）用掩膜版 2 对微结构进行图形化 E）间隔层的选择性腐蚀

3.16.2 单项工艺详解

3.16.2.1 隔离层及其图形转移

表面微加工的第一步一般是，对硅衬底进行无掩膜 n^+ 扩散，随后对衬底进行钝化形成隔离层，例如，热生长 0.5μm 的二氧化硅加上 0.15μm 厚的 LPCVD 氮化硅。也有些工艺需要在隔离层上形成底电极图形，工艺如图 3-93 所示，将图形转移到薄的隔离层薄膜上，图中是通过湿法腐蚀将图形转移到涂敷有一层 1μm 的光刻胶层的 1μm 厚热生长 SiO_2膜上，腐蚀液是缓冲的 HF（例如，5∶1 BHF，即五份 NH_4F 和一份浓 HF 配成的溶液。无缓冲的 HF 将会侵蚀光刻胶），对 SiO_2的腐蚀速率为 100nm/min，形成开口的时间约为 10min。这一腐蚀过程可以通过光学手段进行监测（色彩的变化），也可通过测试被腐蚀层的亲水性/疏水性来控制。光刻胶的开口尺寸为 L_m时，钻蚀的尺寸一般与氧化层厚度相当。换句话说，接

触片的尺寸为 $L_m + 2t_{SiO_2}$。随着光刻胶在腐蚀过程中失去粘附性，钻蚀现象会变得更为严重。采用粘附促进剂比较有效，如HDMS（六甲基二硅氮烷）。在完成5min的腐蚀后重新烘片，可以保持光刻胶的完整性。完成各向同性腐蚀后，在Piranha腐蚀槽中将光刻胶除去，但是这一强烈的氧化剂可使得已清除干净的窗口中生长出约3nm厚的氧化物，不过只需将样片浸入稀释的BHF中即可除去此氧化物。在完成清洗和干燥后，衬底就为接触金属和基础层材料的淀积作好准备了。采用干法刻蚀（比如 CF_4-H_2等离子体）来开出氧化物上的窗口，虽然时间长但可以避免光刻胶的钻蚀。腐蚀热生长 SiO_2 上和LPCVD低应力氮化硅组成的隔离层常用的工艺是：先进行干法刻蚀（如在 SF_6等离子体中），再用5∶1 BHF进行一次腐蚀［Tang，1990］。

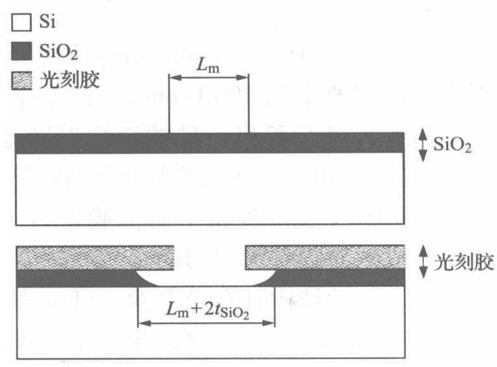


图3-93 湿法腐蚀而成的图形转移给薄的热氧化硅薄膜，以制造出到衬底的接触盘

3.16.2.2 牺牲层的选择

LPCVD生长的薄磷硅玻璃层（一般2.0μm厚）是首选的牺牲层材料，将磷化物添加到 SiO_2中，即可形成PSG。PSG可以增加在HF中的腐蚀速率［Monk等，1992；Tenney和Ghezzo，1973］，作为固态掺杂源PSG能使随后淀积的多晶硅层具有导电性，PSG也腐蚀窗口角度的控制（参见图3-94）。直接淀积的PSG在HF中呈现不均匀的腐蚀速率，必须经退火处理加以致密化，退火条件是：湿氧气氛，950℃，30min～1h。PSG在BHF中的腐蚀速度可以作为检验致密化工艺质量的手段。牺牲层的腐蚀停止在 Si_3N_4/SiO_2组成的隔离层处，隔离层也是器件的永久性钝化膜。

牺牲层上的窗口是机械结构到隔离层的锚点，边沿呈斜角可以最大限度地减少结构层的覆盖问题，可以通过对等离子刻蚀条件的优化、引入腐蚀速率的梯度或者回流来实现。图3-94A是一个干法刻蚀后的回流过程，PSG在给定温度下会出现粘滞变形，这是玻璃中的磷所致，随着磷浓度增加，回流后的截面形状逐渐变得越来越光滑，即相应的粘滞流动性增强［Levy和Nassau，1986］。如图3-94B所示，离子注入可以形成腐蚀速度快、存在损伤的PSG层［North等，1978；Goetzlich和Ryssel，1981；White，1980］，从而形成腐蚀速率梯度。因此，腐蚀斜面的形状是PSG腐蚀速率的函数。

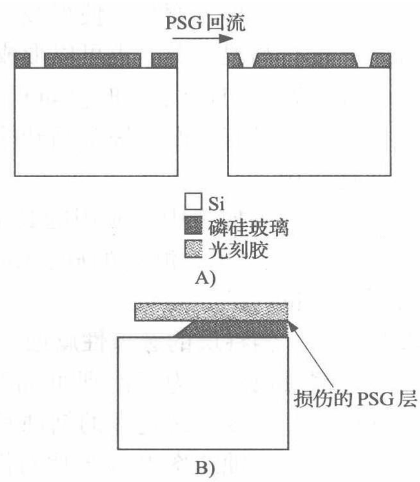


图3-94 间隔层的边缘的斜面化
A）通过PSG的回流形成的斜面
B）通过对PSG的离子注入实现的斜面化

3.16.2.3 结构层的淀积

为了保证结构材料在牺牲层上形成最佳的台阶覆盖，最好使用化学气相淀积，如果一定要使用物理淀积方法的话，溅射则优于其他技术。

多晶硅（Poly－Silicon，简称Poly）是表面微加工中使用最广泛的材料，常用化学气相淀积（LPCVD）方法来生成。未掺杂的多晶硅往往由纯的硅烷加热裂解后生成，其反应过程为：

$$SiH_4 \rightarrow Si + 2H_2 \qquad \text{反应式 (3-16)}$$

典型 LPCVD 工艺条件如下：温度605℃，压力 550mTorr（73 Pa），硅烷流量 125 sccm。得到的淀积速率为 100Å/min，淀积 1μm 厚的薄膜将花费 90min。有时，硅烷要用 70% ~ 80% 的氮气进行稀释。硅的淀积温度范围是 570 ~ 580℃（细晶粒多晶硅）至 620 ~ 650℃（粗晶粒多晶硅）。为了减小由多晶硅薄膜的成核、生长以及热膨胀系数失配所引入的应力，通常在 1050℃ 氮气气氛下对薄膜进行 1h 的炉退火处理。以低温 PECVD 淀积也是可行的，但所生成的薄膜是无定形的。

为了让微结构具有导电性，可以通过在硅烷中添加掺杂剂气体或者放置固态掺杂源进行扩散或者离子注入等方法，在多晶硅薄膜中引入杂质。气相掺杂时，掺杂剂浓度可以控制在 $10^{19} \sim 10^{21}/cm^3$ 范围内，但是淀积速率会受到显著影响，有研究表明，磷化氢和砷化氢掺杂后的多晶硅的淀积速率下降 25 倍，这与反应部位被磷化氢和砷化氢毒化有关［Adams，1988］。加入第三种气体，减小磷化氢气流与硅烷气流的比例，可以减轻这种淀积速率严重下降的现象［Howe，1995］，接着在 900℃ 下进行 7min 快速退火，可获得低残余应力、低电阻率的多晶硅，且应力梯度可以忽略不计［Howe，1995；Biebl 等，1995］。在原位硼掺杂过程中，与砷化氢和磷化氢掺杂正好相反，硼的存在会导致硅烷吸收作用的增强，从而加快多晶硅的淀积速率［Fresquet 等，1995］。掺杂薄膜的厚度均匀性一般小于 1%，方块电阻的均匀性为小于 2%。另一方面，夹在上下两层 PSG 薄膜间的未掺杂多晶硅膜也可以由这两层 PSG 膜进行掺杂，对这种三明治结构在 1050℃ 氮气气氛中退火 1h，上下 PSG 层中的杂质扩散就可以对多晶硅进行对称的掺杂，形成具有中等压应力的多晶硅薄膜，这种情况下所形成的应力梯度会形成弯矩，使得微结构在释放后出现翘曲。此外，对未掺杂的多晶硅进行离子注入并进行高温扩散，也可以形成导电多晶硅，该种多晶硅具有适中的张应力，其应变梯度可以让悬臂梁向衬底弯曲［Core 等，1993］。

虽然还没有全面掌握多晶硅的机械特性，但基于多晶硅的微机械结构已经得到了广泛的商业化应用。

在表面微加工中，使用的其他结构材料包括：铝、SiO_2、氮化硅、氮氧化硅、聚酰亚胺、金刚石、SiC、溅射的硅、GaAs、钨、α-Si：H、Ni、W、Al 及其他材料，将在下一节做详细讨论。

3.16.2.4 牺牲层的选择性腐蚀

选择性腐蚀。为了得到可动结构，必须将微结构从牺牲层上通过钻蚀释放出来，如图 3-95所示，要实现这样的钻蚀只能使用湿法腐蚀剂，且牺牲层的腐蚀速率 R_s 应该比对微结构元件 R_m 和隔离层 R_i 的腐蚀速率要高很多。在浓的、稀释的或者缓冲的 HF 中，可以完成长为 1 ~ 2000μm、厚为 0.1 ~ 5μm 的 PSG 牺牲层的腐蚀，但是腐蚀时间较长，如用 BHF 实现大面积结构下方的钻蚀要花费几个小时。为了缩短腐蚀时间，经常在微结构上增加额外的释放孔，以便能有更多的腐蚀剂进入牺牲层。如前所述，PSG 的腐蚀速率随着掺杂剂浓度的增加而上升，而较厚牺牲

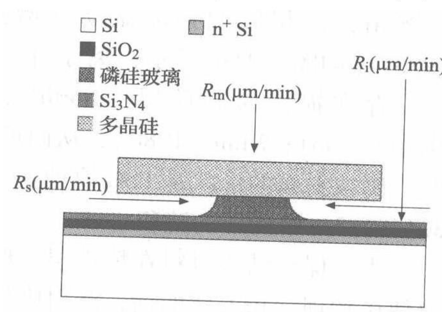


图 3-95 间隔层的选择性腐蚀

层的腐蚀速率要高于薄的。

牺牲层、微结构和隔离层之间的选择比并非无穷大，在某些情况下，可以观察到多晶硅/隔离层下方的硅受到了腐蚀，重磷掺杂的多晶硅尤其容易受到 BHF 的腐蚀。LPCVD 氮化硅在 HF 中的腐蚀速率要远低于氧化硅，富硅的氮化硅薄膜腐蚀速率更低，约 15 nm/min。Eaton 等人（1995）对氧化物和氮化物在 1 : 1 的 HF : HCl 和 1 : 1 的 HF : H_2O 溶液中的腐蚀进行了比较，结果显示，对氧化硅的腐蚀速率分别为617nm/min 比 330nm/min，氮化硅的腐蚀速率分别为 2nm/min 比 3. 6nm/min，可见在 HF : HCl 溶液可以实现 310：91 的 SiO_2/Si_3N_4 选择比！该腐蚀液对不同 SiO_2 的腐蚀结果见表 3-15。可见，5%/5% 硼磷硅玻璃（BPSG）是腐蚀最快的材料。

表 3-15 各种牺牲层氧化物在 1 : 1 HF : HCl 溶液中的腐蚀速率

薄氧化物	横向腐蚀速率/（Å/min）
CVD SiO_2（在 1050℃下致密化 30min）	6170
经过离子注入和致密化的 CVD SiO_2（P，$8\times10^{15}/cm^2$，50keV）	8330
磷硅玻璃（PSG）	11330
5%/5% 硼磷硅玻璃	41670

研究还表明，在利用 HF 释放的过程中，多晶硅的机械特性，包括残余应力、弹性模量以及断裂应变，都会受到影响［Walker 等，1991］。一般来说，多晶硅薄膜的弹性模量和断裂应力随着在 HF 中时间的增加以及浓度的增加而减小。

Watanabe 等人（1995）使用低压汽相 HF，得到 PSG 和 BPSG 与热氧化硅之间的腐蚀选择比高达 2000 以上，其中 BPSG 略快于 PSG，这种释放方法还可以减少粘附现象。表3-16给出了主要牺牲层和隔离层材料在 7 : 1 的 BHF 中的腐蚀速率比。

表 3-16 牺牲层和隔离层材料在 BHF（7 : 1）中的腐蚀速率

	材 料		
特性	LPCVD Si_3N_4	LPCVD SiO_2	LPCVD 7% PSG
腐蚀速率	7～12Å/min（R_i）	700Å/min（R_s）	约 10 000Å/min（R_s）
选择比	1	60～100	800～1200Å/min

Monk 等人（1994a，1994b）对氧化物牺牲层的腐蚀机理进行了详细研究，随着腐蚀沟道的延长（大于 200μm）或者腐蚀时间大于 15min，发现腐蚀反应从运动学控制型转为扩散控制型，这对大面积结构的释放会产生一定影响。

在 Monk（1994a，1994b）和 Liu 等人（1993）工作的基础上，Eaton 和 Smith（1996）开发了一种腐蚀释放模型，为腐蚀释放工艺提供了研究工具。

腐蚀之后需要进行清洗和干燥。长时间的清洗会造成多晶硅结构的表面形成自然氧化层，这样的钝化层常用来保护器件，如果短时浸入 30% 的 H_2O_2 中，可以更容易形成氧化层。

腐蚀剂-牺牲层-微结构组合。研究者开发了多种腐蚀剂、牺牲层和结构材料组合，

表3-17列出了常见的几种。一个例外是用多晶硅作为牺牲层，如 Nissan Motor Co. 的振动传感器［Nakamura 等，1985］，其悬臂梁采用由氮化硅/多晶硅/氮化硅组成的三明治结构，用 KOH 腐蚀多晶硅牺牲层来释放结构。也可以用 HNO_3 和 BHF 溶液腐蚀多晶硅，但工艺很难控制。更好的多晶硅腐蚀液是 NR_4OH（R 是烃基团）的水溶液，因为它对 SiO_2 和 PSG 有更高的选择性，腐蚀速率较慢使得该工艺更好控制［Bassous 和 Liu，1978］，而且该腐蚀剂不含碱金属离子，容易与 CMOS 工艺兼容。使用 TMAH 时，低温工艺多晶硅的腐蚀速率与单晶硅（100）面的腐蚀速率一致，与掺杂剂有一定关系。45℃时 Si/SiO_2 和 Si/PSG 的选择比约为1000，500Å 的 PSG 就足以作 1μm 多晶硅的腐蚀掩膜。此外，多孔硅也被用牺牲层，其大的表面积使得它快速被 KOH 腐蚀。

表 3-17 腐蚀剂－牺牲层和微结构

腐　蚀　剂	隔　离　层	牺　牲　层	微　结　构
缓冲的 HF（5：1，NH_4F：浓 HF）	LPCVD Si_3N_4/热生长 SiO_2	PSG	多晶硅
CHF_3 BHF（6：1）RIE	LPCVD Si_3N_4	LPCVD SiO_2	CVD 钨
KOH	LPCVD Si_3N_4/热生长 SiO_2	多晶硅，室温多孔硅	Si_3N_4、SOI
氯化铁	热生长 SiO_2	Cu	聚酰亚胺
磷酸/醋酸/硝酸（PAN 或者 5：8：1：1 水/磷酸/醋酸/硝酸）	热生长 SiO_2	Al	PECVD Si_3N_4镍
碘化铵/碘酊	热生长 SiO_2	Au	Ti
乙二胺/邻苯二酚	热生长 SiO_2	多晶硅	SiO_2

3.16.2.5 粘附

释放过程中的粘附。表面微加工最后的工艺一般是，用缓冲的氧化物腐蚀剂除去牺牲层，随后在去离子水中进行长时间清洗，并在红外线灯下面进行干燥处理。在这个过程中，表面多晶硅可动结构会发生偏斜，并最终粘附到衬底上，一方面是结构中存在应力梯度，一方面是水的表面张力将微结构拉向衬底，而在衬底上存在的各种力的组合（包括范德华尔兹力和氢键），使得微结构被牢牢粘附在衬底上（见图3-96）［Core 等，1993］。一旦发生粘附，就需要施加外力来摆脱，这往往会对微结构造成损伤［Lober 和 Howe，1988；Guckel 等，1987；Alley 等，1988］。在室温圆片键合中也出现了相同的粘附现象。欲了解更多关于粘附机制的信息，可参考 Mastrangelo 等人（1993a；1993b）关于在毛细力作用下的微结构稳定性和粘附现象的理论与实验分析。

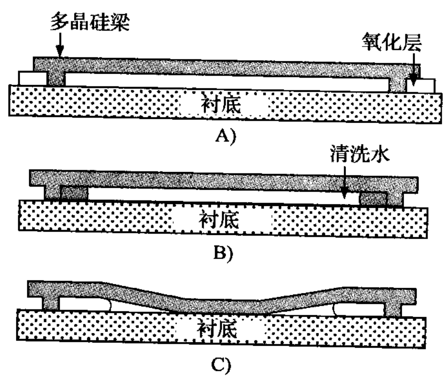


图 3-96 表面微加工中的粘附现象以及表面张力对微机械结构的影响
A）未释放的梁 B）已释放、尚未干燥的梁
C）随着水的消失，释放后的梁被毛细力拉向衬底

防粘附是表面微机械工艺的最大难题，人们研究了许多机械防粘附方法，如在多晶硅下增加凸点［Tang，1990；Fan，1989］以及在微结构周围添加新月形结构［Abe 等，1995］。Fedder 等人（1992）用多晶硅连接来暂时加强微结构，这一刚度很高的结构不会受到液体

表面张力的影响，一旦释放工艺完成后，就施加大电流脉冲来切断此连接。还有一种采用聚合物支柱的防粘附方法，腐蚀部分PSG后甩上聚合物材料，在牺牲层中形成聚合物支柱，这样在牺牲层释放后，聚合物支柱可以防止微结构在蒸发干燥过程中出现粘附。然后，通过各向同性的氧等离子体刻蚀去除聚合物，最终释放微结构。还有采用聚合物牺牲支柱的办法（Mastrangelo和Saloka，1993），即一部分牺牲层由聚合物材料代替，在释放牺牲层的时候聚合物留下来防止粘附发生，最后采用各向同性的氧等离子体刻蚀来释放结构。

能够获得高成品率的理想方法是，在衬底和结构之间不存在任何接触，但是，在液态环境下，由于表面张力的存在，这是不可能的，随之而来的就是通过物理-化学方法来减少清洗液的表面张力从而实现防粘附。例如，Lober等人（1988a）就尝试使用HF蒸汽，Guckel等人（1989，1990）则使用水/甲醇混合物的冰冻干燥技术。首先将清洗液冻结，并使之在低压环境下升华，即可以避免液相的存在，从而获得更好的结果。Takeshim等人（1991）使用丁醇冰冻-干燥方法，因为这种醇类的冰点为25.6℃，因此无需专用的冷却设备就可以实现冰冻-干燥。超临界干燥法也可以提高微结构的成品率［Mulhern等，1993］，在这种技术中，清洗液被一种在高压下可以转换为超临界相的液体所置换（一般使用35℃和1100 psi下的CO_2），该超临界相并不表现出表面张力，因此释放后的微结构，在干燥时不会出现粘附。

Kozlowski等人（1995）通过连续的置换工艺，用单体二乙烯基苯替换HF，可以制作出非常薄（500nm）的微机械多晶硅桥和悬臂梁。该单体材料在室温和UV光照的条件下实现聚合，随后可以在O_2等离子体中除去。Analog Devices在其微加速度计中采用了一种专有技术，该技术只涉及标准的IC工艺，可以消除粘附造成的成品率损失［Core等，1993］。

使用中出现的粘附。即在释放后相邻表面间的接触而造成的粘附，这是一个可靠性问题，造成这种粘附的原因也可能来自封装［Howe，1995］。下面介绍几种有用的解决方案。

降低附着能是一种有效的解决方案，可以通过多种方法来实现，例如，在表面上形成凸点或使平板表面粗糙化［Alley等，1993］。此外，研究表明，自组装的单分子层涂料也可以减小表面粘附，同时在降低轴承的摩擦方面很有效［Alley等，1992］。使硅表面呈高度疏水性，并在其上涂敷类似金刚石的碳材料也是一种防粘附方法。Man等人（1996）采用碳氟化合物薄膜实现了防粘附，即使长达230μm的多晶硅梁直接浸入水中，该薄膜也可以防止其粘附，该薄膜可以耐受高达400℃的温度并且在108次接触循环后仍然有效。由于表面更清洁，经过氟化铵处理的硅表面有望优于经过HF处理的表面［Houston等，1995］。Gogoi等人（1995）引入了电磁脉冲处理，使得粘附的微结构能在工艺完成后重新恢复。

3.16.3　薄膜应力的控制

上述表面微机械工艺的介绍为研究微机械结构的机械特性做好了准备。以一个简单的侧向谐振器为例，如图3-97A所示，静电力通过梳齿结构施加到一个悬空的往复结构上，通过敏感梳齿的电容变化检测其运动。谐振频率f_0是微谐振器的关键参数。利用Rayleigh方法，这类谐振器的f_0的计算如下：

$$f_0 = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{4EtW^3}{mL^3} + \frac{24\sigma_r tW}{5mL}} \tag{3-63}$$

式中，E代表多晶硅的弹性模量，L、W和t是柔性梁的长、宽和厚度，m代表悬空的往复

结构的质量（约为 10^{-9}kg 或更小）。

当 $L=150\mu m$，$W=t=2\mu m$，且存在较小残余张应力的情况下，谐振频率 f_0 为 10～100kHz。但是，一般来说，式（3-63）中的应力项是超过弯曲项的，残余应力 σ_r 对谐振频率的影响很大。因此，应力和应力梯度是微结构设计需要考虑的关键因素。

应力控制是表面微加工工艺所面对的重要挑战之一，如前所述，控制薄膜应力的技术有多种，简述如下：

- 在 625℃下淀积的粗晶粒多晶硅薄膜，具有柱状结构，呈现压应力，会造成结构屈曲。在 900～1150℃下和氮气气氛中进行高温退火，可以显著减小薄膜的压应力 [Guckel 等, 1985; Howe 和 Muller, 1983]，而且可以消除应力梯度。对柱状多晶硅薄膜进行退火时，没有出现显著的晶体结构变化。对于带有集成电路的芯片，可以采用快速热退火（参见下文中的“IC 兼容性”部分）。

- 在 580℃或更低温度下淀积的未掺杂的多晶硅膜属于无定形态，其应力和晶体结构都取决于温度和硅烷的分压。低温退火可以形成呈现张应力的细晶粒多晶硅，表面纹理十分平滑 [Guckel 等，1989]。如果不希望微结构的侧向尺寸出现屈曲，就必须采用具有张应力而不是压应力的薄膜，此时，通过离子注入方式形成导电区。后面将对细晶粒和粗晶粒多晶硅的特性做详细探讨。

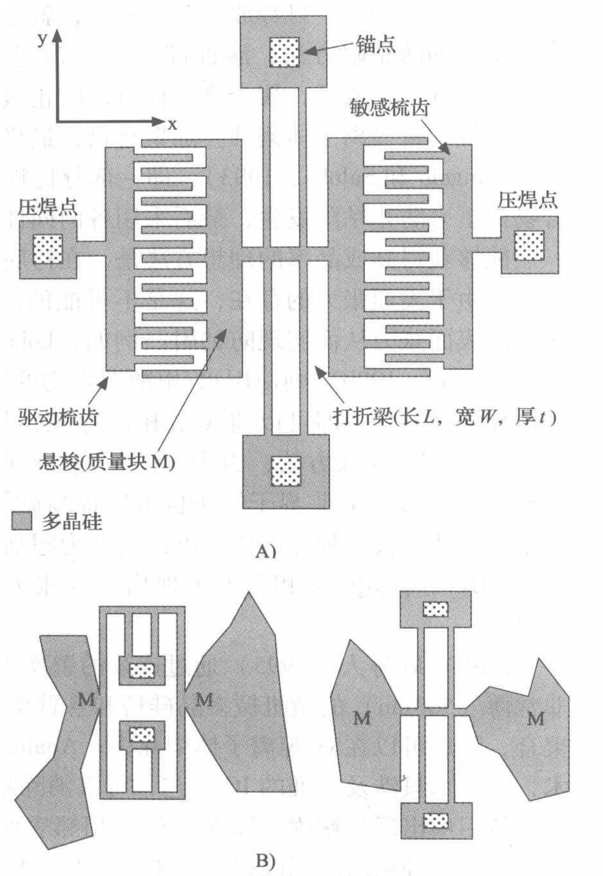


图 3-97 带直形柔性梁的侧向谐振器的版图

A）可以释放应力的折叠柔性梁（左）与直柔性梁（右）的比较 B）M 是往复运动的质量块

- 研究表明，磷、硼、砷和碳掺杂将影响到多晶硅薄膜中的残余应力。在单晶硅中，注入与硅原子的原子半径对应的离子来补偿掺杂剂引入的应变。类似的方法也适用于多晶硅。

- Tang 等人（1990）开发了三明治结构，即将多晶硅结构层夹在两层 PSG 之间，利用高温退火对称地实现磷扩散，从而获得低应力且无应力梯度的多晶硅。

- 另一个降低应力的方法是改变材料组分，这在 CVD 工艺中很容易实现，例如富硅的 Si_3N_4 就具有较低的张应力 [Sekimoto 等，1982；Guckel 等，1986]。

- 在等离子体辅助的薄膜淀积过程中，应力会受到很大影响。在溅射等物理淀积过程中，应力的控制手段包括改变气体压力和衬底的偏压。在等离子增强化学气相淀积（PECVD）中，调整 RF 功率会改变离子轰击作用，从而改变应力，薄膜的初始应力是张应力，随着功率的增加逐渐降低，最后，随着 RF 功率的进一步增加而变为压应力。PECVD 设备制造商也正在努力在新设备中增加调控应力的新功能。在 CVD 中，则通过温度处理程序来控制应力。

● 研究人员希望在微机械设计中实现结构应力的释放 [Tang 等，1989]。如图 3-97B 所示，让侧向谐振器的柔性梁采用折叠结构，并保证总体结构的对称性，就可以实现残余应力的多晶硅结构释放，且不会造成结构的扭曲。挠性梁采用折叠结构后，谐振频率 f_0 将不再受 σ_r 的影响 [参见式 (3-63)]。谐振器的弹簧结构提供了沿着梳齿方向的运动自由度 (x)，而同时又约束了结构在侧向上的运动 (y)，防止了梳齿与驱动电极短接。因此，折叠梁悬浮结构的设计要同时满足两个准则，既可以容许 x 方向（垂直于梁的长度方向）上的大变形偏转，同时也提供了 y 方向（沿着梁的长度方向）上的刚度。另外，整个结构的惟一锚点（图 3-97B）位于结构中心，从而让平行的梁可以在 y 方向伸长或者收缩，释放自身形成和引入的应力 [Tang，1990]。Tang 还对支撑扭转谐振结构的螺线、蛇形弹簧进行了建模，并制作了这些结构。扭转谐振结构的优点是只需要在中心部位锚固，即可实现多晶硅膜内应力的径向驰豫 [Tang，1990]。基于折叠挠性梁的设计方法是消除残余应力的一种有效方式。然而，由于薄膜厚度方向上存在残余应力梯度，使用挠性梁就增加了微结构出现翘曲的可能性 [Howe，1995]。

● Jerman 等为体硅工艺提出的波纹形器件 [Jerman，1990]，也可以有效降低应力。在单晶硅薄膜中，其应力的减小幅度达到了 1000 ~ 10 000 倍 [Spiering 等，1991]。这种波纹结构主要用来实现传感器与其封装间的解耦，通过降低温度变化和封装应力的影响 [Spiering 等，1991；Offereins 等，1991]，仅热应力就可以减小 120 倍 [Spiering 等，1993]。除了可以释放应力之外，波纹结构比类似的平面结构能实现更大的变形。虽然人们对单晶硅 [Zhang 和 Wise，1994]、聚酰亚胺 [Mullem 等，1991] 和 LPCVD 氮化硅 [Scheeper 等，1994] 等薄膜材料通过结构实现应力释放的研究非常深入，但是，波纹状结构对应力释放的定量化仍有待完善。图 3-98 所示为聚酰亚胺波纹结构的制造流程，其中，铝牺牲层通过磷酸、醋酸和硝酸的混合物（PAN，参见表 3-17）腐蚀去除。

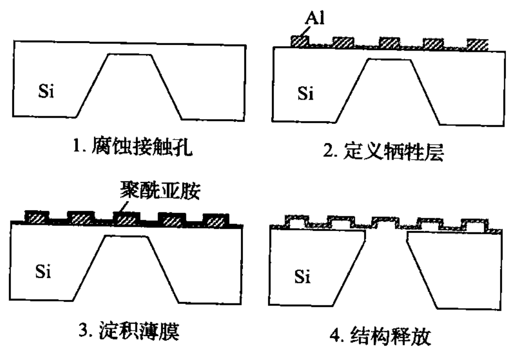


图 3-98　聚酰亚胺波纹膜的加工流程示意图

3.16.4　尺寸误差

人们常常关心不同批次流片之间多晶硅或其他材料的材料特性出现波动的影响，而 Howe 的研究表明，这种担心是多余的 [Howe，1995]，他将光刻技术可能出现的尺寸误差与品质因数 100 000 的多晶硅谐振器频率的长期稳定性（三年仅有 0.02Hz）进行了对比，可见，尺寸误差影响远大于其他。图 3-97 所示的质量 m 与多晶硅薄膜的厚度成正比，忽略了残余应力项后，式 (3-63) 可简化为

$$f_0 \propto \left(\frac{W}{L}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{3-64}$$

如果残余应力不能忽略，则式 (3-63) 中的谐振频率可以表示为

$$f_0 \propto \left(\frac{W}{L}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{3-65}$$

可见，宽长比是影响谐振频率的主要因素，而结构尺寸主要受到掩膜制作、光刻和腐蚀中存在的系统性和随机性误差的影响。对于 2μm 厚的结构层多晶硅而言，如果用分步光刻机进行光刻，并用反应离子刻蚀机进行刻蚀后，则刻蚀后平面图形的直线尺寸误差 Δ 的估计值约为 0.2μm（相对公差为 10%）。

从式（3-64）可知，在忽略残余应力的情况下，侧向尺寸的误差 Δ 将带来侧向谐振频率的不确定度 δf_0 为

$$\frac{\delta f_0}{f_0} \approx \frac{3}{2}\left(\frac{\Delta}{W}\right) \tag{3-66}$$

如果结构的设计宽度为 $W = 2\mu m$，则所造成的谐振频率的变化为 15%。对于应力有着决定性影响的情形，式（3-65）表明，谐振频率的变化为：

$$\frac{\delta f_0}{f_0} \approx \frac{1}{2}\left(\frac{\Delta}{W}\right) \tag{3-67}$$

于是，同样是 2μm 宽的结构可以造成谐振频率出现 5% 的波动。

有意思的是，在无应力的情况下出现了最大的谐振频率波动。实际上，器件的谐振频率都是在制造完成后通过频率调整来设定的。

3.16.5 表面微加工中的密封工艺

将传感器结构严密地包封起来，是表面微加工工艺的一个重要优势，对空腔的密封常作为总的工艺流程的一部分，因此可以提供芯片级的并行封装，得到的封装体积（微壳层）远小于典型的体硅加工的封装。用外延微加工制作的密封微空腔如图 3-107 所示，详细描述见 Madou（2002）的专著的第 8 章。

3.16.6 与 IC 的兼容性

表面微加工的一个最大优势是能够与 CMOS 工艺兼容，兼容性不单意味着制造的简单性和经济性，同时可以提高微型传感系统的性能，特别是高阻抗传感器。Analog Devices 将成熟的 4μm BiCMOS 工艺与表面微机械加速度计集成，就是目前一个非常成功的例子，细节见本章最后的实例介绍。

MEMS 与 CMOS 集成会遇到很多问题，表 3-18 中的 A 列出了 CMOS 电路与表面微机械工艺的比较（Yun，1992）。表面微机械工艺在若干方面类似于 IC 工艺，如采用了类似的材料、光刻和腐蚀技术。CMOS 工艺至少需要进行十步光刻工艺，其中侧向上的小图形尺寸，如栅和接触点的图形化，对于 CMOS 电路的功能度和性能来说是极为关键的。此外，CMOS 工艺中工艺步骤之间的相关性非常强，任何一步的改动，都会导致流程中其他多个步骤的修改。相比之下，表面微加工则较为简单，它往往包括 2～6 块掩膜版，而且特征尺寸要大得多，某些关键工艺，如结构多晶硅，往往是自对准的，这就避免了多次光刻对准。最重要的是，CMOS 工艺是成熟工艺，而表面微加工则在很大程度上取决于应用，有待成熟。

表 3-18 的 B 列出了表面微加工中常用的各种材料的 LPCVD 淀积温度。多晶硅用于结构层，热 SiO_2、LPCVD SiO_2 和 PSG 用作牺牲层，氮化硅用于钝化。表 3-18 的 B 中列出的工艺中，1050℃退火是其中最高的工艺温度。用常规 IC 工艺中的 LPCVD 工艺淀积的掺杂多晶

硅，往往呈现压应力，可造成微结构的翘曲。在大约1000℃下，上述的退火工艺可以促进晶体的生长，并减少应变。如果多晶硅微结构的加工是在CMOS工艺之后进行（即所谓的POST-CMOS工艺），则必须避免950℃以上的高温工艺，因为在高温下将会出现结的迁移，采用浅结的器件尤为严重（800℃时迁移就会造成问题）。铝金属化的退化会带来更严重的问题。在常规CMOS工艺中，铝一般被用作互联材料，在400～450℃的温度下，铝金属化就开始受损。上述问题中，只有一部分是退火温度（PSG致密和多晶硅的应力退火）所造成的。一般来说，必须考虑的若干兼容性问题有：①淀积和退火温度，②在微机械腐蚀工艺中的钝化，③表面几何结构。

表3-18　表面微加工与CMOS工艺比较

A. CMOS和微加工之间的比较

	CMOS	表面微加工
共有的特点		基于硅的工艺，相同的材料，相同的腐蚀原理
工艺流程	标准	专用
垂直尺寸	~1μm	~1～5μm
横向尺寸	<1μm	2～10μm
复杂程度	>10	2～6

B. 微结构的临界工艺技术

	温度/℃	材料
LPCVD淀积	450	低温氧化物（LTO）/PSG
LPCVD淀积	610	低应力多晶硅
LPCVD淀积	650	掺杂的多晶硅
LPCVD淀积	800	氮化硅
退火	950	PSG致密化
	1050	多晶硅应力退火

Yun（1992）对三种可行的MEMS-CMOS集成方法（PRE-CMOS、混合式和POST-CMOS）进行了比较，发现POST-CMOS的工艺效果最佳，CMOS工艺可以在代工厂完成，而表面微加工一般作为附加模块在专业化的MEMS实验室中完成。在POST-CMOS工艺中，能有效避免微结构中存在大台阶给集成工艺带来的困难，但也给CMOS工艺带来了种种限制，一般要对电路进行钝化保护，其不受后续MEMS工艺的影响，氮化硅是一种理想的钝化层材料。PECVD Si_3N_4 的淀积温度低，约320℃，但它的保形性较差，抗HF腐蚀能力差。LPCVD Si_3N_4（在800℃下淀积，参见表3-18的B）可以实现保形淀积，薄膜质量高，可在长时间的腐蚀释放工艺中保护IC，但电路必须能耐受800℃的淀积温度而不至于损坏。因此，LPCVD Si_3N_4是钝化层的首选材料。

为了提高POST-CMOS工艺的温度（到450℃以上），必须找到取代铝互连的金属，钨是一个好选择，它是难熔金属，电阻率较低，而且热膨胀系数与硅一致。钨金属化存在的问题是在600℃下它会与硅发生反应生成 WSi_2，所以需要增加扩散阻挡层。图3-99是UC Berkeley开发的钨金属化流程。$TiSi_2$ 可以在钛和硅的界面处生成，TiN薄膜是在600℃氮气气氛中

通过30s的烧结而成，$TiSi_2$/TiN构成了良好的扩散阻挡层，可以防止WSi_2的形成，并同时为钨金属化提供粘附和接触层。快速退火的温度升降速率很高（150℃/s）且能够精确地控制，这大幅度缩减了热预算，从而缩短了片上的有源电路耐受高温的时间(10s~2min)。

为了防止POST-CMOS工艺中出现结的迁移，PSG的致密化和多晶硅的应力释放退火都采用快速热退火的方法，PSG致密化采用950℃、30s的条件，多晶硅应力释放采用1000℃、60s的条件。另一种方法是使用细晶粒的多晶硅，因为它呈张应力且可通过低温退火进行控制［Guckel等，1988］。虽然采用钨金属化的POST-CMOS工艺具有一定的优势，但是在退火中钨导线表面会出现突起，其接触电阻很高的问题始终没有解决［Howe，1995］。最重要的是，钨电路互联与以铝互联为主的IC工艺的兼容性不好。所以，基于钨的POST CMOS工艺不太可能为产业界所采用［Nguyen，1998］。

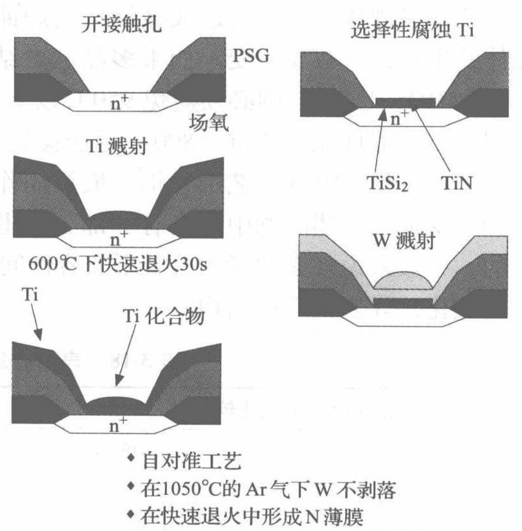


图3-99 经过改进的CMOS工艺中的钨金属化工艺

混合的CMOS/微加工，通过合理安排工艺流程同时完成IC电路和MEMS结构，并最大限度地减小电子和机械部件的性能退化。Yun认为，这需要对CMOS制造工艺作大幅度的调整。Analog Devices公司利用这种穿插式的工艺流程得到了第一个商品化应用的集成微加速度计（参见3.21节的实例1）。为了方便与IC集成以及对淀积的厚薄膜进行加工，线宽限制在1~4μm。采用较大的结深保证多晶硅结构材料可以进行退火，传感器的互联通过n^+的下层通道来实现。因此传感器区域不存在金属化。与POST CMOS工艺相比，AD公司的这种解决方案更符合传统的IC工艺。Howe介绍了另外一个类似的混合工艺［Howe，1995］，微加工工艺被插入到电子结构完成之后，未进行接触点腐蚀或铝金属化完成之前。将多晶硅的退火限制在7min、900℃，保证掺杂剂的再分布可以忽略。但是多晶硅微结构的存在造成了表面形貌有严重的起伏，这使得接触点和金属化的光刻和腐蚀变得更为复杂。建立新的产品生产线时，混合工艺的开发耗时更长，而且成本更高。

PRE-CMOS是指在所有CMOS工艺前完成微结构部件的加工。这乍听起来很有吸引力，因为CMOS工艺无需任何大的改动，但是，由先加工的微结构所带来的台阶覆盖是一个难题（如上面所提到的Howe的混合方法一样）。此外，微结构的钝化也是问题，CMOS制造流程，如栅氧化，会受到重掺杂结构层的影响。因此，pre-CMOS只对特殊的应用有效［Yun，1992］。

美国Sandia国家实验室开发出一种独特的pre-CMOS工艺［Smith等，1995］，克服了CMOS前加工MEMS所带来的平面化方面的问题。MEMS元件在硅外延层上腐蚀出来的深槽中加工，然后，深槽被氧化物填满，用化学机械抛光（CMP）使芯片平面化，用氮化硅薄膜将其密封。这个嵌入了微机械器件且平面化的硅片接下来可以在CMOS工艺线上进行加工。最后，增加几步工艺将埋入的MEMS器件露出来并释放。图3-100所示为采用该技术制

造的结构的截面图。

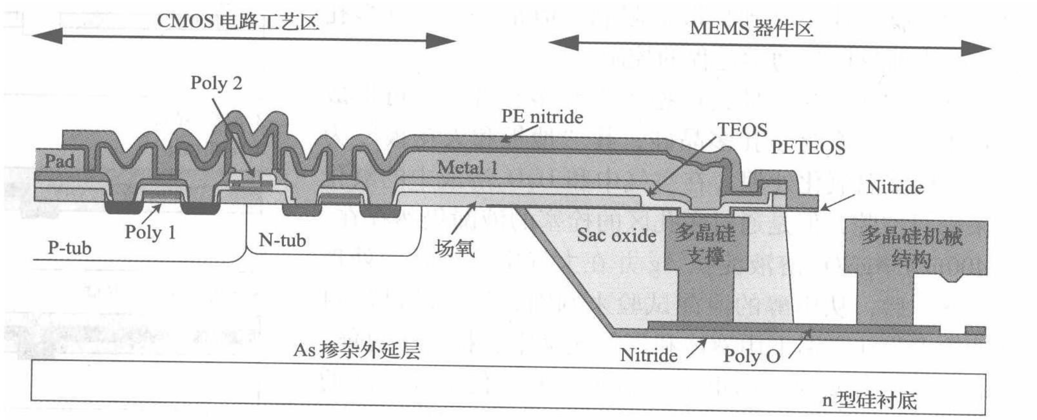


图3-100 Sandia实验室采用微机械埋入法的CMOS/MEMS集成加工技术示意图

在美国加利福尼亚州圣地亚哥召开的SPIE"Smart Structures 和 Materials 1996"会议上，有两个分会是专门探讨将电路与多晶硅表面微加工的集成问题的[Varadan，V. K.，和McWhorter，P. J.，1996]。目前这方面的研究仍在继续。

从1992年12月以来，Multi-User MEMS Process（MUMPs®）已经迅速成长为一个成熟的商业计划，它可以让客户能以最经济的手段使用表面微加工进行研发，使得研究者可以专注于新MEMS器件的设计和测试，而不必建立自己的超净间。2000年12月，MUMPs®的流片加工数量接近了40批（<http://www.memscap.com/memsrus/crmumps.html>）。另外一个提供基于表面微加工的机构是Sandia，其相应的工艺为SUMMIT。

以下网站URL提供了关于表面微加工方面的教程：

■http://mems.cwru.edu/shortcourse/partII_2.html

■http://www.memsrus.com/svcssurf.html

■http://home.earthlink.net/trimmerw/mems/tutorials.html

3.17 表面多晶硅微加工技术的改进

3.17.1 多孔多晶硅

在本章的第一部分，我们介绍了单晶硅到多孔硅的制备技术，多孔材料的孔隙度和孔洞尺寸由电流密度、杂质的类型和浓度以及氢氟酸的浓度所决定。多孔硅也可以在类似于LPCVD淀积多晶硅的条件下形成[Anderson等，1994]，此时孔洞大致沿着多晶硅的晶粒间界处形成。图3-101给出了工艺流程，这是对一个硅片的预处理，以便在其上制作夹在两层低应力氮化硅之间的多孔硅薄层[Field，1987]。硅片的背面先作出电极，预处理后将硅片放入Teflon测试夹具中保护其背面不受HF腐蚀，然后放入电解质中并施加电压，电解质为质量分数是5%～49%的HF，电流密度范围是0.1～50A/cm^2。多孔腐蚀前沿面平行于硅片表面推进，可以利用线宽测量工具来监测。最高多孔硅形成速率为15μm/min（在质量分数为25%的HF中）。从孔洞形成转换到电抛光可通过提高电流密度或降低氢氟酸浓度来实现

[Memming 和 Schwandt, 1966; Zhang 等, 1989]。在电抛光区，电流最大时，腐蚀速率受到扩散的限制，但是反应受到多孔硅生长区的表面反应运动学进程的控制。

控制反应条件从多孔硅到电抛光再到多孔硅，即可形成封闭的腔体，其栓塞为多孔多晶硅，其“地板和天花板”为氮化硅。采用室温氧化处理（在空气中和 H_2O_2溶液中的氧化过程）来密封空腔，但是通过多孔区的栓塞的液漏仍然存在。但是用 400mM $AgNO_3$ 溶液淀积 Ag 并在大气中进行哑光处理（48h，Ag_2S）后，从甲醇的泄漏试验来判断，该空腔已经封闭。这种技术为在室温下用液体和气体充满空腔提供了可能，另外，带有多孔栓塞的腔体也可以用作片上电化学电解液的容器。

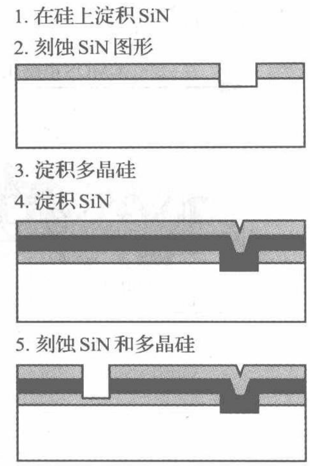


图 3-101 预处理一个用于侧向生长多孔多晶硅的圆片时所用的掩膜光刻和制造工艺

多晶硅层的杂质和薄膜缺陷（如上文中的晶粒间界）的存在，使得氢氟酸可以透过多晶硅薄膜腐蚀下面的氧化层，从而形成环形的悬空可动多晶硅区域，即所谓的空泡区。Judy等人（1993a，1993b）利用空泡区多晶硅膜的可渗水性，成功地制作了中空梁的静电谐振器，他用 0.3μm 厚的未掺杂多晶硅完全包封了一个 PSG 内核，退火后将结构放入 HF 中，HF 溶液透过多晶硅壳层，溶解并除去 PSG，从而形成了中空的结构。使用这些中空梁的最大好处是获得更高的谐振器品质因数 Q 值。但是，使用 TEM 也无法分辨出多晶硅中实际的渗透通道。

Lebouitz 等人（1995）通过多个具有渗透性的多晶硅窗口对 PSG 进行腐蚀后，再利用 0.8μm 的低应力 LPCVD 氮化硅将其封闭，这样提高了制作微结构封装壳层的速度。

在表面多晶硅微加工和 SOI 微加工（见表 3-17）中，多孔硅也可以作为牺牲层使用 [Gennissen 等, 1995]。多孔硅层可以直接淀积或者在 SOI 的外延层上生成，其大的表面积使它在室温下可以被 KOH 快速腐蚀。

硅并非是惟一可以被转化为多孔材料的材料，大多数半导体材料都可以，如以多孔的阳极化铝的氧化过程已经可以形成高深刻比结构 [Routkevitch 等, 2000]，这种方法在 MEMS 器件中得到了广泛应用，如高温气体微传感器、真空微电子、RFMEMS、喷嘴、过滤器、膜片等 [Mardilovich 等, 2000]。

3.17.2 多晶硅铰链

利用表面微加工实现立体三维结构的常用方法是，先在水平方向上制造大而平坦的结构，然而通过铰链使之旋转到一个垂直的位置。Pister 等人开发的多晶硅铰链是最具有代表性的，如图 3-102A 所示。首先，在硅衬底上淀积一层 2μm 厚的 PSG 层（PSG-1）作为牺牲层，随后淀积第一层 2μm 厚的多晶硅层（Poly-1）。该多晶硅结构层通过光刻和干法刻蚀形成所期望的结构元件，包括使之旋转的铰链销。再次淀积 0.5μm 厚的另一层牺牲层材料（PSG-2），形成一个环箍，将第一层多晶硅层铰链固定到表面上。第一层和第二层多晶硅之间处处被 PSG-2 层分隔开来，从而使得 PSG 被牺牲层腐蚀除去后，第一层多晶硅层能自由旋离硅片表面。在牺牲层腐蚀完成后，结构在各自的位置上旋转。在这些铰链上，长的结构

多晶硅图形（1mm或更长）可以旋转离开衬底平面。这是在一个电气探针台上，通过用探针巧妙地拨动可动部件来实现的，一旦各部件就位后，铰链上的高度摩擦力可以使其保持在同一位置上。为了对位置进行更为精确和稳定地控制，采用了附加的铰链和支撑。垂直多晶硅结构的电连接可以借助铰链部位的机械接触实现，或者让多晶硅梁垂直连接到衬底上。

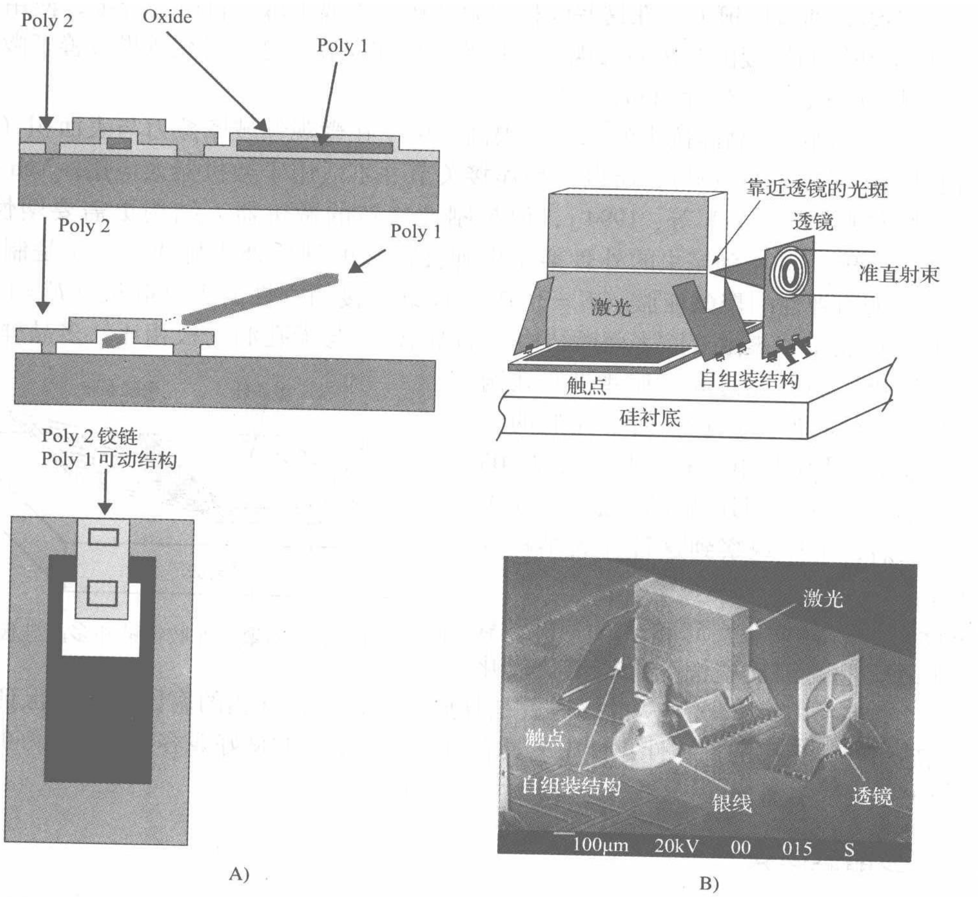


图3-102 微加工的铰链

A）一个单铰链板在牺牲层腐蚀前后的截面图、侧视图和顶视图

B）一个边缘发射的激光器与微Fresnel透镜的自对准混合集成后的SEM照片

Pister的研究团队制作了多种多样的铰接结构，包括热线风速计、用于测量胚胎组织力量的盒式测力计、平行板夹钳［Burgett等，1992］、微型风车［Ross和Pister，1994］、用于空间自由光学的微型光学平台MOB［Lin等，1995］和用于定量测量单个鼠心肌细胞的收缩力并基于标准的CMOS的单压阻式传感器［Lin等，1996］。图3-102B所示是非常有代表性的微铰链器件，一个边缘发射的激光器与微Fresnel透镜的自对准混合集成后的SEM照片［Lin等，1995］。微Fresnel透镜是在平面上加工出来的，成形后依靠一个多晶硅铰链竖立起来，透镜的直径为280μm。激光器的前端和后端的准直板用于调整激光光斑的高度，使得发射光的光斑可以恰好落在微Fresnel透镜的光轴上。组装后，激光器的电连接用含银树脂来实现。该Fresnel透镜实现了出色的准直能力。这项工作的目标是形成一个光学平台，微

透镜、反射镜、光栅和其他光学元件在掩膜版设计时就可以通过计算机辅助设计手段实现预对准，进一步的精细调节通过片上的微执行器和微定位器（如旋转和平移运动台）来实现。组装可以用探针台实现，在 HF 中腐蚀或者去离子水中清洗时也可巧妙地完成组装。但是，组装的操作非常复杂且可靠性较差，所以很难商业化。在 UIUC，Chang Liu 博士领导的 MEMS 研究小组，通过电镀方法在这些铰接的微结构上集成了磁材料坡莫合金，使用磁驱动的方法实现了并行的铰接微结构的大规模阵列的定位和安装，这一研究成果改善了微铰接结构的可制造性和稳定性［Yi 和 Liu，1999］。

Pister 小组研制的多晶硅接头的摩擦力很高，由于在微观领域摩擦力与表面积（s^2）成正比，而且超出了惯性力（s^3），所以这种连接关节并不适用于微机器人应用。Yeh 等人尝试了其他多晶硅铰链［Yeh 等，1994］，但是刚性旋转的微机器人结构更需要塑性铰链。Suzuki等人（1994）注意到昆虫的外骨架是由弹性铰接的硬质外壳构成的，于是制作出如图 3-103所示的由弹性的聚酰亚胺（$E=3$GPa）铰链连接的刚性的多晶硅板（$E=140$GPa）（也可参见下面关于“聚酰亚胺表面微结构”的章节）。与无孔洞的板相比，多晶硅板上的孔洞缩短了 PSG 的腐蚀时间。那些没有孔洞的部分仍然与衬底保持连接，而带孔洞的板可以完全释放。使用静电执行器后，图 3-103 所示的结构可以像蝴蝶那样扇动。施加 10kHz 的交流电压后，可以观察到这种扑翼结构的谐振现象［Suzuki 等，1994］。

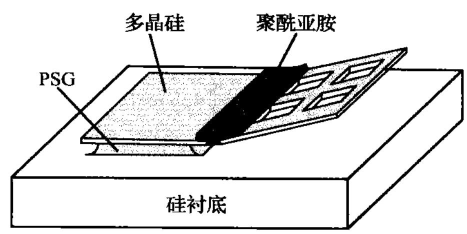


图 3-103 柔性的聚酰亚胺铰链和多晶硅板（蝶翼）

Hoffman 等人（1995）展示了制作在二氧化硅可动薄板上的铝质塑性变形铰链。氧化物板和铝铰链都利用 XeF_2腐蚀从硅衬底上被释放开来，这种气相的腐蚀剂可以保证硅与铝和二氧化硅间存在良好的选择性，该工艺具有与 CMOS 工艺的良好兼容性，有较好的商业化应用前景。

3.17.3 多晶硅厚膜

由于常规的 LPCVD 淀积多晶硅的速度较慢，如淀积 10μm 厚的多晶硅一般需要 10h，所以，大多数微结构的厚度都在 2～5μm 范围内。在二氯甲硅烷（SiH_2Cl_2）的加工工艺基础上，1995 年 Lang 等人开发出了在垂直的外延反应炉中的 CVD 工艺，温度为 1000℃，淀积速率高达 0.55μm/min。该工艺大大缩短了厚膜多晶硅的淀积时间。这一高度柱状化的多晶硅薄膜淀积在 SiO_2牺牲层上，表现出极低的张应力，适用于表面微加工。但是其表面粗糙度为厚度的 3%，限制了它在某些器件中的应用。

Kahn 等人（1996）利用未掺杂和原位掺杂硼的多晶硅厚膜制作了各种机械特性的测试结构。硼掺杂的多晶硅薄膜的弹性模量为（150 ± 30）GPa，淀积后未经处理、未掺杂的厚多晶硅薄膜的残余应力为（200 ± 10）MPa。

外延厚膜多晶硅表面微加工技术已应用于微加速度计的制造中（http：//www. sensor-scan. com/sensoren/sensoren/accelerometer_1. htm_），其敏感质量的厚度远远超过了常规微加工技术，性能也得到了提高。

3.17.4　铸模的多晶硅结构

在微加工中，三维立体结构的制造非常复杂，如前文所述的微铰接工艺，需要用手工方法组装，效率低而且可靠性差。UC Berkeley 的 Keller 研究出了一种精巧的制造大高宽比的微结构的工艺方法 HEXSIL，工艺流程如图 3-104 所示［Keller 和 Ferrari，1994；Keller 和 Howe，1995］。第一步是在硅圆片上刻蚀深槽，深度等于所期望的梁的高度，极限为 100μm，深宽比约为 10；Keller 使用了 Cl_2 等离子刻蚀技术：He 流量 200sccm，Cl_2 流量为 180sccm，工作压力为 425mTorr，功率设定值为 400W，电极间距为 0.8cm。硅的刻蚀速率为 1μm/min。热氧化硅和 CVD 氧化硅作为刻蚀掩膜，选择比为 20：1。在进行 Cl_2 刻蚀之前，先用短暂的 SF_6 预刻蚀（7s）除去掩膜开口处残留的所有自然氧化物。Cl_2 刻蚀过程中，必须控制侧壁钝化层的生长以维持理想的垂直侧壁，因此，每刻蚀 30min，就必须将硅片浸入各向同性腐蚀液中腐蚀，以除去残余物［Keller 和 Howe，1995］。当刻蚀深度超过 100μm 时，会出现严重的钻蚀效应，而深槽截面的椭圆度较大，足以阻止模铸部件的拔出。这些年来，干法低温刻蚀技术取得了很大的进步，因此，刻蚀深度、侧壁形状和深槽直径等关键结构尺寸都得到了改进。

完成等离子刻蚀后，通过各向同性的湿法腐蚀除去 1μm 的硅材料，以获得更为光滑的深槽壁面。或者，为了使得深槽的侧壁和底部变得光滑，可以生长一层湿氧，并将其腐蚀干净。在第二步中的氧化物牺牲层是通过 CVD 磷硅玻璃（PSG，温度 450℃，140Å/min）、CVD 低温二氧化硅（LTO，450℃）或者 CVD 多晶硅（580℃，65Å/min）等材料来形成，其中 CVD 多晶硅通过 1100℃下的热氧化变换为 SiO_2。淀积 PSG 时，需要进行回流，并在 1000℃的氮气气氛中进行 1h 的致密化退火，这可以使得牺牲层在质量分数为 49% 的 HF 中的腐蚀速率达到 20μm/min。

在氧化物淀积之后，最窄的深槽余下的容积将由步骤 3 中首次淀积的未掺杂多晶硅来填充，构成微机器中的绝缘区。未掺杂的 CVD 多晶硅在 580℃下生长，相应的反应条件为：硅烷流量 100sccm，反应器压力为 300mTorr，淀积速率为 0.39μm/h。在这样的条件下，淀积的硅膜为无定形或者晶粒非常微细的多晶硅。随着深槽的深宽比达到 10 以上，侧壁的薄膜会出现某种程度的减薄现象。因为最窄的深槽完全由第一次淀积的材料所填满，它们无法再接受后来淀积的材料。中等宽度的沟槽首先将覆盖第一次淀积的材料，而由第二次淀积的材料填满。在图示的情形中，第四步是第二次淀积原位掺杂的多晶硅，可以形成所制作的微机器中的电阻区。

为了防止在窄的未掺杂的梁顶部淀积的掺杂多晶硅中的磷向外扩散，第五步工艺采用了无掩膜的刻蚀，以便在掺杂的多晶硅接受退火之前将掺杂的表面层除去。图 3-104 所示的模具有三种不同的槽宽，包括了掺杂、未掺杂的多晶硅部件以及金属部件。

第六步工艺是第三次淀积，实现了镍在多晶硅表面而非氧化物表面上的无电镀，从而形成了微机器中的导电部分。通过淀积可提高导电性的结构层材料，具有不同电导率的区域可以被绝缘的窄槽分隔开来。

第七步是利用 1μm 厚的金刚石磨料在油中对上表面进行研磨和抛光使之平坦化，为在 HF 中的腐蚀释放和步骤 8 的脱模作好准备。需要对多晶硅进行退火，使之在从圆片上释放之前实现应力的释放，从而保证各部件的准直性和平坦性。第八步是在质量分数为 49% 的

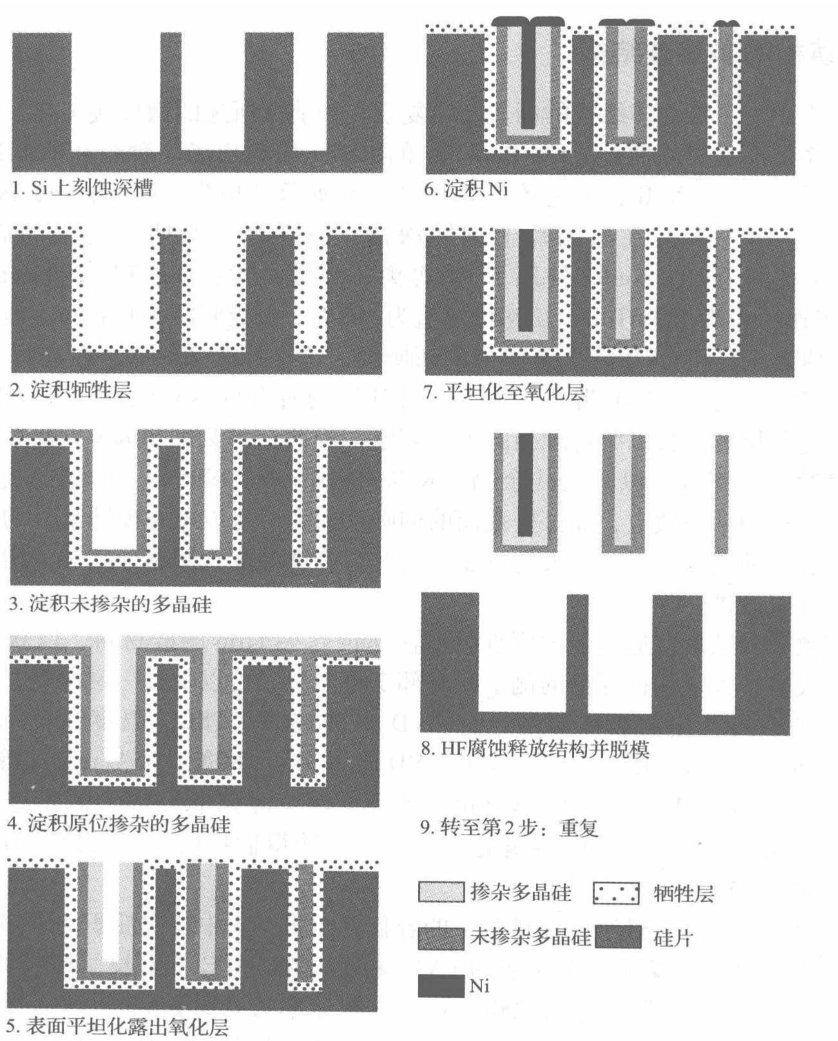


图 3-104 HEXSIL 工艺原理图。作为模具的圆片可以在无限多次工艺循环中反复使用

HF 中将牺牲层氧化物溶解。腐蚀液中添加了 Triton X100 等表面活化剂，以减小部件和模具之间的表面粘附力，方便脱模。部件随后从圆片中移出，而圆片可以被返回第二步，用于新的铸模工艺。

图 3-105 是采用 HEXSIL 制作的热驱动镊子，这些 HEXSIL 镊子的尺寸为长 4mm、宽 2mm、高 80μm。用于驱动镊子的热膨胀梁由原位掺杂的多晶硅构成，绝缘部件则由未掺杂的多晶硅材料构成。充满镍的多晶硅梁

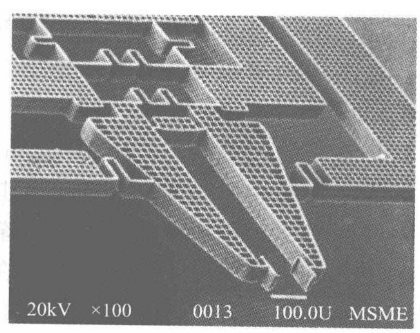
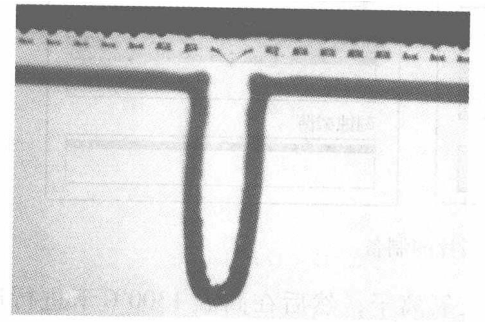


图 3-105 HEXSIL 镊子的 SEM 照片：长 4mm、宽 2mm、高 80μm。供应电流的引线是由充镍的多晶硅梁制成的；原位掺杂磷的多晶硅可以提供执行动作所需的电阻部件。梁的宽度为 8μm：2μm 多晶硅、4μm 镍和 2μm 多晶硅

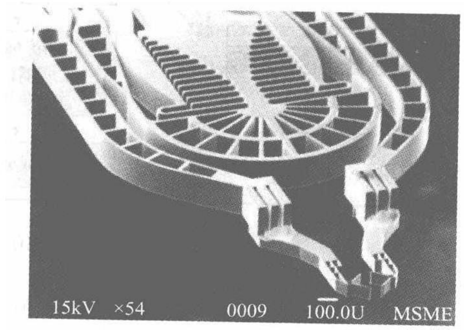
是提供电流的导线。

图3-106A是由HEXSIL工艺与多晶硅工艺组合得到的过滤器，其中，HEXSIL工艺形成了薄膜过滤器的的加强肋，该过滤器是由表面多晶硅层加工而成的。表面多晶硅是在HEX-SIL工艺之后淀积的。

HEXSIL技术的关键是脱模的可控性。Keller等人（1995）已经尝试了用HEXSIL制作的双金属片结构来实现结构在释放后的弹出。现在供职于MEMS Precision Instruments（http://www.memspi.com）的Keller正在对HEXSIL技术进行商业化开发。Keller在美国UCB完成了其早期的HEXSIL开发工作，后来采用DRIE深刻蚀工艺制作了图3-105所示的镊子，而该镊子目前是用单晶硅制作的（图3-106B）。如今，MEMS Precision Instruments公司在如下三种工艺的基础上制造微镊子：HEXSIL、DRIE工艺、Sandia的SUMMIT工艺。



A)



B)

图 3-106
A）带有加强肋（50mm高）的表面微机械薄膜过滤器的SEM显微照片。最初的放大倍数为1000×
B）利用Bosch深硅RIE刻蚀工艺加工的单晶微镊子

3.18 非多晶硅的表面微加工工艺

3.18.1 SOI表面微加工

3.18.1.1 简介

SOI是一种令人激动的新技术，为IC和MEMS制造注入了活力。SOI技术中采用的是具有三明治结构的硅片，最上面是薄的硅结构层（厚度从几百埃至几百微米不等），中间是绝缘层，最下面是支撑硅片。绝缘层往往由二氧化硅构成，也称为“埋氧层”，或者“BOX”，厚度一般是几千埃。当晶体管制作在顶部的硅结构层上时，它们的开关速度会更快（高达10GHz），能耗更低，而且受背景宇宙射线离子所带来的噪声的影响小。此外，在SOI片上，每一个晶体管与相邻晶体管间的隔离是通过整个一层二氧化硅来实现的，其间距可以比在体硅上更短，所以，SOI上的电路设计可以更紧凑，器件更小且密度更高。下面，我们将简介三种常用的SOI片制造方法及其在MEMS中的典型应用。

3.18.1.2 SOI圆片的制造技术

目前制造SOI的技术主要有三种（见插图3-10）：注氧隔离技术（Separated by Implanted

Oxygen，简称 SIMOX)，融硅键合技术（Silicon Fusion Bonding，简称 SFB）和区域融化多晶硅再结晶技术（Zone Melting recrystallization，简称 ZMR)。

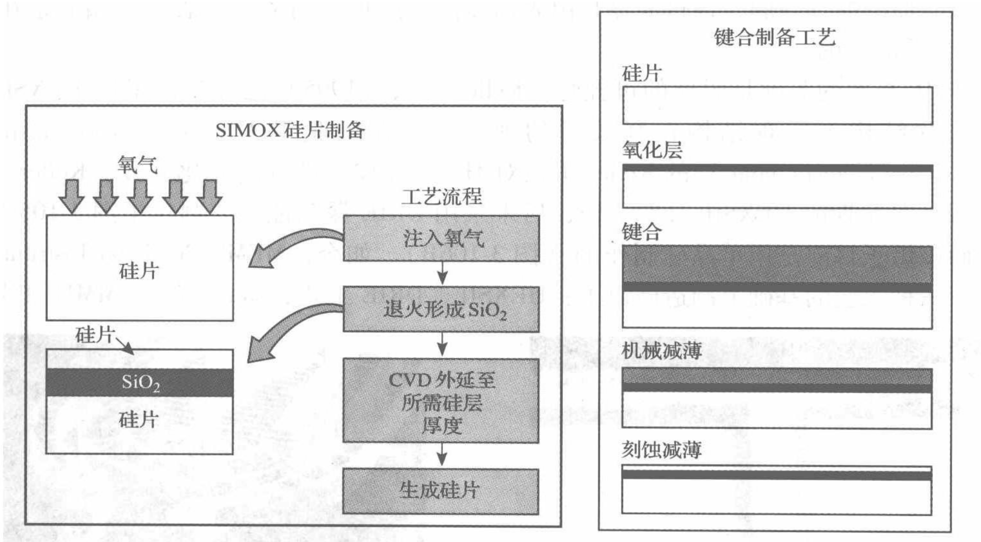


插图 3-10 SOI 圆片的制备

采用 SIMOX 技术时，对标准 CMOS 硅片注入氧离子，然后在高温 1300℃下进行退火，氧和硅结合后在硅表面下方形成二氧化硅层。氧化硅层的厚度和深度可以通过改变注入的能量和剂量以及退火温度来控制。有时也采用 CVD 工艺在顶部得到外延的硅层。也有研究者尝试向硅中注入氮以形成腐蚀自停止层，当能量足够高时，氮可被埋入 0.5 ~ 1μm 深处，且若剂量足够高，那个区域的腐蚀则会停止。值得注意的是，注入后必须进行退火，因为注入会破坏硅片表面硅的晶体结构。

用融硅键合技术（SFB）加工 SOI 片时，首先，在标准的硅片上生长氧化层（一般约 1μm)，然后与另一硅片键合，键合过程无需施加任何机械压力或者其他力作用。这样氧化层就被夹在两硅片之间形成三明治结构，随后在 1100℃氮气气氛中退火 2h，从而保证在两个硅片之间形成牢固的键，最后通过化学机械抛光（CMP）工艺将顶部的硅片减薄至几个微米厚。

第三种制作 SOI 硅片的工艺：ZMR，是让淀积在氧化过的硅片表面的多晶硅重新结晶（例如，采用激光、电子束或者窄条加热器)，主要用于局部的再结晶，在微加工的应用尚未见到报道。

采用 SFB 和 ZMR 技术时，因为不受注入带来的缺陷影响，所以硅片的晶格完整性可以在 SOI 片上得以保持。采用等离子刻蚀技术，顶部硅层厚度可以减薄至 1000 ~ 3000Å，且波动小于 200Å [Dunn，1993]。SOI 顶部硅层的标准厚度是 2μm [Abe 和 Matlock，1990]。IC 制造厂商在控制 SOI 薄硅层的厚度方面进行了大量研究，这将有利于在 SOI 上开发任何窄容差的 IC 和 MEMS 器件。

SFB 和 SIMOX 技术都已经商用化了，生产厂商有：

Silicon Genesis (SiGen)：http：//www.sigen.com

SOITEC：http：//www.soitec.com/en/products/p_1.htm

3.18.1.3 SOI 在 MEMS 中的应用

1991 年，Kanda 从 MEMS 和 IC 的应用角度对各种 SOI 技术进行了综合评价，SOI 片比常用的体硅片的突出优势有：图形隔离所需的工艺步骤更少；寄生电容减少；功耗低等。

在 IC 工业中，SOI 主要用于高速 CMOS IC 电路（ <10GHz）、智能功率 IC（电压高达 100V）、三维 IC 和抗辐加固的器件 [Kuhn 和 Rhee，1973]。

在 MEMS 中，SOI 片的一个重要应用是制造高温传感器，与 pn 结隔离相比（所耐受的温度为 125℃），利用 SOI 的介质隔离结构可以实现工作温度高得多的器件（高达 300℃）。目前，采用 SOI 片形成腐蚀停止层，已经开发出了多种 SOI 表面微机械结构，如压力传感器、加速度计、扭转镜、光源和光学斩波器等 [Diem 等，1993；Noworolski 等，1995]。

融硅键合技术（SFB）方法提供了更为多样化的 MEMS 加工手段，因为它可以提供更厚的单晶硅层且可制造封装用的埋入式空腔，某些利用 SFB 技术制造的传感器目前已经商业化 [Pourahmadi 等，1992]。SIMOX 技术的劳动力密集程度较低，而且可以实现更好的膜厚控制。SFB 一般采用热氧化工艺得到氧化层，比 SIMOX 中通过离子注入而形成的氧化层更厚，而且使工作材料能避免遭受较强的注入损伤。

SOI 技术的一个重要扩展是选择性外延，可以实现范围很宽的新型 MEMS 结构及发展出新的刻蚀停止方法 [Gennissen 等，1995]、电气和/或热隔离以及有效的传感器与读出电路间隔离技术等 [Bartek 等，1995]。

在大多数情况下，SOI MEMS 加工需要用到干法各向异性刻蚀，以便在顶部的硅层上刻蚀出图形，随后通过腐蚀作为牺牲层的埋氧层来释放结构，这种方法对厚度的控制具有高度重复性 [（400 ±5） nm] 和均匀性（ < ±5nm），特别是基于 SIMOX 技术，厚度可以从微米级和亚微米级一直到数百微米（SFB）。

SOI 技术在 MEMS 器件制作方面应用的不断扩大，也暴露出它自身的特有问题，如对于关键结构尺寸的控制，也简称为 CD 控制。例如，在 SOI 片上刻蚀深槽时，必须首先进行一次快速的刻蚀，一旦达到埋氧层，速率就下降得很快 [Maluf，2000]。SOI 在 RIE/DRIE 中的主要问题是 footing/notching 效应，即在氧化物界面处会出现很明显的底部边缘钻蚀，这可能是由于入射离子使得绝缘层氧化物表面带电而发生偏转的缘故，随着时间的推移底部边缘钻蚀增加，腐蚀的均匀性随之变差。例如，对于一个 400μm 深、均匀性达到 +5% 的刻蚀而言，需要进行 >10% 的过刻，以保证所有的图形都能被刻蚀到所需深度，但这会造成某些区域出现 40μm 的过刻，从而导致结构失效（http：//www. stsystems. com/soi. html）。

埋入式空腔。融硅键合技术可以制作内部有空腔的厚单晶硅层，如图 3-107 所示 [Noworolski 等，1995]，采用了两个 4in p 型（3 ~7W · cm） <100> 硅片，一片为载片，另一片用作 SOI 表面片。载片在 1100℃ 下热氧化，生长出 1μm 厚的氧化硅。为了

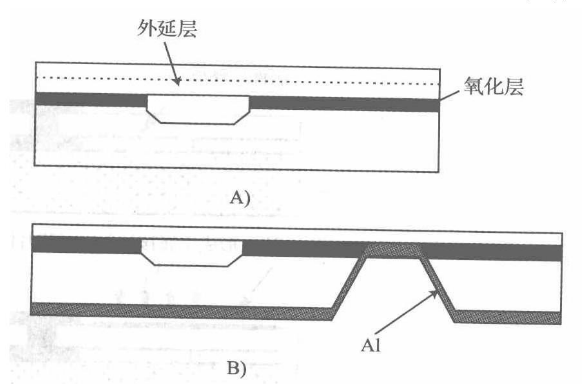


图 3-107

A）完成研磨和抛光工艺的圆片三明治结构

B）完成 KOH 中的电化学反向腐蚀、除去埋氧并淀积铝后的圆片

制作较深的空腔，对氧化层进行光刻和刻蚀后继续腐蚀载片。SOI 表面片上面带有 2～30μm 厚的 n 型外延层，决定了最终的机械材料的厚度。表面片上面带有外延层的一边和载片加工有空腔的一侧进行熔融键合（2h，1100℃）。接下来通过研磨和抛光对顶部硅片进行减薄。在载片的背面淀积一层绝缘材料并光刻，从而在绝缘层上形成通向 SOI 绝缘层的出入孔。利用缓冲腐蚀液 BOE 将腐蚀孔底部的绝缘层除去后，溅射铝，并烧结以形成通向 n 型外延层的电接触线，以便对其余的 p 型材料进行电化学反向腐蚀。最后的单晶硅层的厚度的均匀性在 ±0.05μm（标准偏差）之内，并不需要采用昂贵的精密抛光工艺。

目前，美国 Draper 实验室在惯性传感器、陀螺和加速度计的开发中使用了 SOI 工艺，以取代溶硅工艺（参见 3.12 节的实例 1）。其主要的优点是：由全硅工艺构成，而不必使用 Si/Pyrex 三明治结构 [Greiff，1995]。

SOI 压力传感器。研究者利用 SIMOX 圆片制作出了电容式和压阻式压力传感器 [Diem 等，1993]，图 3-108 是电容式绝对压力传感器的工艺流程。SIMOX SOI 片的 0.2μm 的硅表面层通过掺杂外延工艺增长到 4μm 厚。利用 RIE 工艺在硅层上刻蚀出出入孔后，对 SiO_2 隐埋层进行腐蚀从而形成真空腔和电极间隙。由于埋入的厚氧化层可以呈现很高的重复性，并且在整个硅片上分布均匀（0.4μm ± 5nm），所以腐蚀后形成的真空腔和电极间隙也可以得到很好的控制。小的间隙在自由可动的膜片与体衬底间形成了较高的电容值（20pF/mm²）。膜片的直径受到 SiO_2 腐蚀的控制，可以达到数百微米（±2μm）。腐蚀孔的密封则通过在真空下以等离子 CVD 方法淀积无应力介质层材料的方法来实现。

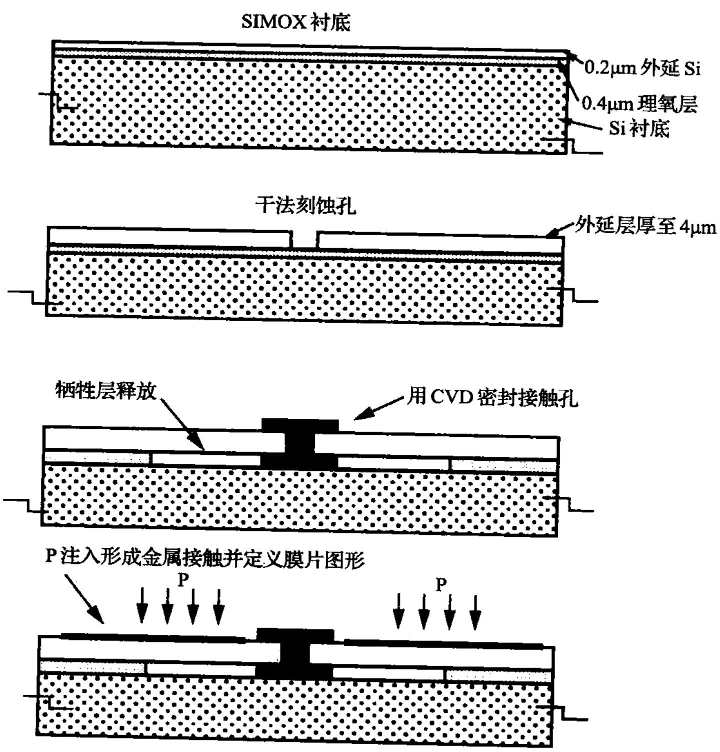


图 3-108 Diem 等人提出的一种 SIMOX 绝对压力传感器的工艺流程

采用上述方法，Diem等人得到了平面尺寸小于1.5mm^2的绝对压力传感器。电容式传感器的温度系数是由偏置电容的温度系数所引起的。于是，为了制作高精度传感器，必须设计一种温度补偿措施。通过采用差分测量方法，可以大大降低温度相关性，特别是当参考电容与敏感电容具有相同结构时。其中一种参考电容设计是用若干栓塞阻止膜片的运动，使之不能敏感压力。栓塞的位置和数量通过在有限元分析软件ANSYS中的建模来确定，从而使变形低于有效的传感器变形的1%。即使不采用温度校准，差分信号的高输出水平也可以使得总的输出误差在整个温度范围（-40 ~ +125℃）上优于±2%，相比之下，非差分式测量的波动为10%。灵敏度的温度系数约为100×10^{-6}/℃，这与理论上硅的弹性模量的波动是一致的。通过在膜片上集成应变计的方法，可以实现压阻式的传感器。虽然SIMOX圆片的价格要高于普通的硅片，但它们交货时已经嵌入了若干的工艺步骤，而且它们可使得封装过程变得更为方便。

选择性外延表面微加工。选择性外延是开发新颖微结构的一种好方法。图3-109给出了在硅衬底上通过一个SiO_2窗口进行的外延选择性淀积［Wolf和Tauber，1987］。还给出了多晶硅在SiO_2上以及单晶外延硅在硅上的同时淀积，这为以外延硅为锚点和以多晶硅为侧臂的结构的加工提供了基础。

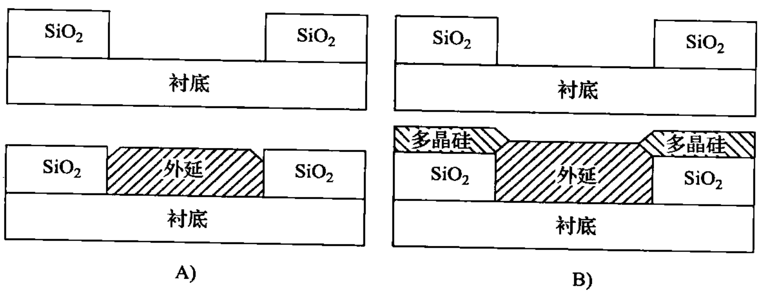


图3-109 外延硅的选择性淀积

A）外延硅在SiO_2窗口中的硅上方的选择性淀积 B）外延硅在硅上以及多晶硅在SiO_2上的同时淀积

美国Purdue大学的Neudeck等人以及Twente大学的Gennissen等人，证明了选择性外延也可用于埋氧岛，以实现腐蚀的自停止。图3-110A示出了外延的侧向过生长（Epitaxial Lateral Overgrowth，ELO）是如何能实现氧化物岛的埋入的。在从种子层窗口上除去自然氧化物后，在950℃、60Torr条件下，利用$Si_2H_2Cl_2$-HCl-H_2气体系统生长外延层。外延生长的前端面将平行于圆片表面推进，而在侧向上生长，从而留下平滑、平坦的表面。在外延生长期间，HCl可以防止在非硅区域的多晶硅的成核。外延的质量在很大程度上取决于种子层上方氧化物的孔区的晶向。种子层的孔区如果为<100>晶向，则可以获得最佳的外延材料和表面质量。选择性外延在制造方面仍然存在的另一个大问题是侧壁的缺陷［Bashir等，1995］。埋氧岛可以阻止衬底在KOH中的腐蚀，从而能形成如图3-110B所示的梁和膜。这一技术可望构成多种高性能微结构的工艺基础。Purdue和Twente大学的小组还对受限的外延生长（Confined Selective Epitaxial Growth，CSEG）进行了研究，Neudeck等人是该工艺最早的研究者［Schubert和Neudeck，1990］。在这一工艺中，在硅衬底上方通过微加工形成一个空腔，衬底上有通向硅衬底的种子层接触窗口和通向外延硅的窗口（图3-110C）［Bartek等，1995］。低应力的富硅氮化硅层作为结构层，以限制外延生长；PSG被用作牺牲层材料。这

种受限的选择性外延生长技术可以实现电和/或热隔离结构，可以让有效的传感器和读出电路区各自独立进行优化。

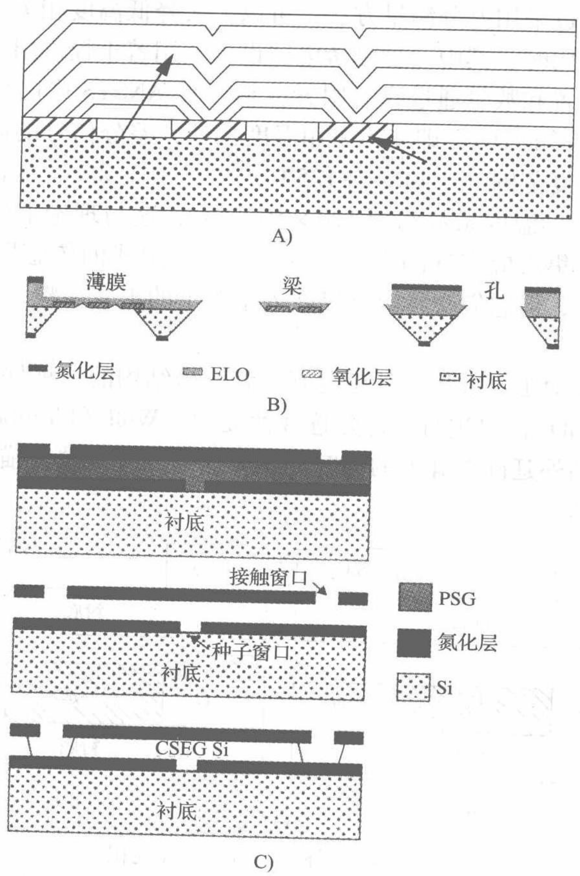


图 3-110　利用外延硅进行的微加工

A）在氧化物掩膜上的 <100> 晶向的孔区实现的外延硅侧向过生长（ELO）

B）在埋氧岛上或者前端面的氮化硅上的 KOH 腐蚀停止　C）受限的选择性外延生长的原理

3.18.1.4　SOI 与多晶硅表面微加工的比较

SOI 与多晶硅表面微加工各具特色，多晶硅表面微加工的最主要优势是其与 CMOS 的兼容性。在 SOI 工艺中，在绝缘层上淀积多晶硅和单晶硅的工作温度（ >200℃）较高，打破了采用常规 pn 结隔离的温度限制（最高 130℃）[Luder，1986]。可见，基于 SOI 的微加工不但与 IC 工艺兼容，且保持了单晶硅作为结构材料的出色性能。例如，多晶硅压阻的最高灵敏系数约为 30，是金属应变计的 15 倍，但仅为在单晶硅上通过扩散形成的电阻的三分之一 [Obermeier 和 Kopystynski，1992]。SOI 加工的 MEMS 传感器具有更高的压阻性和断裂强度。然而，也有人指出，由于多晶硅中的压阻性和断裂应力是各向同性的，所以可以在很大程度上简化设计，此外，借助激光重结晶工艺也可以将多晶硅的灵敏系数提高到 50 以上 [Voronin 等，1992]，实际上采取恰当的硼掺杂工艺时，电阻的温度系数（TCR）可以降低到 0，而单晶 p 型硅的 TCR 则为 $1.7\times10^{-3}/K^{1}$。

但是，MEMS在很大程度上受制于IC行业的发展走向，所以技术和成本都不是决定SOI与多晶硅表面微加工各具特色在未来市场上成败的决定性因素。由于产业界已在硅工艺上投入了大量的资金，SOI技术继承了其优势，并拓展了其适用范围，因此来自IC行业的投资使得SOI微加工的发展如虎添翼［Kanda，1991］。

综上所述，SOI表面微加工将可能成为未来的主导者。SOI的主要优势如下所列：

- 在IC中已适用于所有类型的应用，如MOS、双极型数字电路、双极型线性电路、功率器件、BICMOS、CCD、异质结双极型电路等［Burggraaf，1991］。
- 可以通过埋入式的空腔实现批量化并行封装。
- 与CMOS工艺兼容。
- 衬底材料已经产业化，且成本不断降低。
- 单晶硅结构层具有出色的机械特性。
- 在x-y方向上可得到各种结构形状，干法刻蚀技术能实现更高深宽比结构。
- 可以在一定范围内选择外延层厚度，且可控性好。
- 以SiO_2埋氧层作为牺牲层和绝缘层，具有出色的腐蚀停止能力。
- 由于SOI片已经“内嵌”了若干步工艺步骤，因此工艺步骤大大减少。
- 可在高温下工作。

有关的教程在http：//www. sigen. com/whatissoi. html。

3.18.2 光刻胶作为结构元件和模具在表面微加工中的应用

3.18.2.1 简介

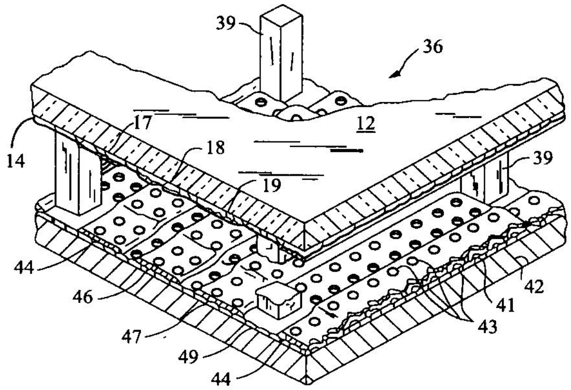
深UV光刻胶可用于模铸成型，得到多种材料的高深宽比微结构，也可以直接作为结构材料。

3.18.2.2 UV深度光刻

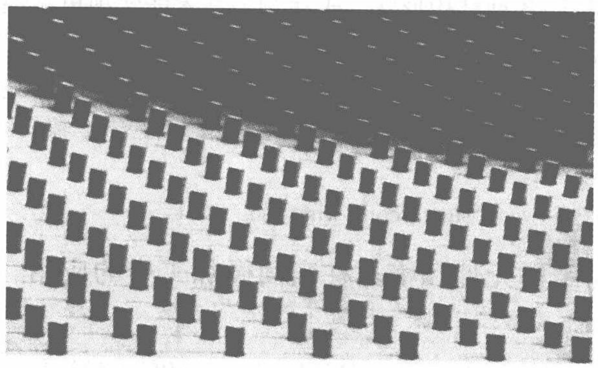
聚酰亚胺表面结构。聚酰亚胺对UV光是透明的，故可以形成类似于LIGA的高宽比结构。多次旋涂聚酰亚胺可以形成悬空板，另外，通过在两次聚酰亚胺的涂敷过程之间淀积金属并图形化，可以制作出复合的聚酰亚胺板。聚酰亚胺结构的释放一般是通过腐蚀铝牺牲层来实现（见图3-98），Cu和PSG也可用作牺牲层（见图3-103）。

因为聚酰亚胺容易发生变形，因此它们一般不作为机械构件，但是，可以作为可塑性变形的铰链（见图3-103）［Suzuki等，1994；Hoffman等，1995］。SRI International公司早期采用100μm的聚酰亚胺柱作为有场发射阵列的硅片与平板显示面板玻璃之间的隔离［Brodie等，1990］，如图3-111所示。所用的配方是Ciba Geigy的Probimide 348 FC，包括48%（质量分数）的聚酰胺酯、用于改善浸润性的表面活性剂和光敏剂，其粘滞性为3500cs，通过均匀旋涂胶的方法涂敷于硅片上，形成125μm厚的薄膜。进行100℃、30～40min的前烘以除去其中的有机溶剂。然后，将有微柱图案的掩膜版与硅片对准，进行20min的UV照射。通过再烘干将湿气除去后，对仍然温热的涂层进行喷涂显影（Ciba Geigy的QZ 3301），形成间隔柱阵列。在高真空下对聚酰亚胺进行烘烤后，这些微柱收缩为高约100μm，从而使聚酰亚胺致密并呈现出更好的结构完整性。

Frazier等人（1993）利用紫外光制作出了高度为30～50μm、高宽比为7：1的聚酰亚胺，结构更高时，侧壁的垂直度相对较差。Ciba Geigy和Du Pont提供的UV曝光型负性聚酰



A)



B)

图 3-111 聚酰亚胺结构元件

A）微机械平板显示器。No. 39 结构代表了聚酰亚胺微柱（高为 100μm）阵列中的一个间隔柱。间隔柱阵列将发射板于显示器前面板分隔开 B）间隔柱阵列的 SEM。微柱的高度接近于用 LIGA 可实现的结构的高度。由于只需采用简单的 UV 曝光，这一聚酰亚胺材料工艺被称为“穷人”的 LIGA 工艺，或者准 LIGA

亚胺，单次甩涂的厚度都可以超过 60μm。使用 G-line 光刻机时，$350mJ/cm^2$ 的曝光能量就足以将 Ciba Geigy QZ3301 显影。Allen 和他的团队将聚酰亚胺模具与电镀工艺结合起来，制作出种类丰富的金属结构 [Ahn 等，1993]。

其他可用于 UV 光刻的光刻胶。除了聚酰亚胺之外，热塑性酚醛树脂类的光刻胶也可以得到更高的三维形状。Lochel 等人（1994，1996a，1996b）使用酚醛树脂类具有高度粘滞性的正胶（例如 AZ4000 系列，Hoechst），在一个专用的甩胶机中进行多层涂敷之后，累计厚度可达 200μm。接下来的 UV 光刻可以形成高宽比达到 10 的图形，且具有陡直的边缘（超过 88°），最小特征尺寸可达 3μm。结合牺牲层和电镀技术，就可以得到多种三维微结构。

同样，IBM 的科学家对 Epon SU8 光刻胶进行了研究，这是一种基于树脂并经过臭氧增敏的对 UV 透明的负性光刻胶，利用标准的光刻技术就可以制作出大高宽比（>10：1）的结构，并可以在大于 200μm 的厚膜上形成侧壁陡直的镜像图形 [Acosta 等，1995；LaBianca 等，1995]。带镜像化图形的 SU8 膜可以用作印模板来电镀坡莫合金。

无论是高宽比，还是在侧壁粗糙度和侧壁的开口形状上，以上厚胶图形都可与 LIGA 生

成的图形相比较。

3.19 体硅与表面微加工技术的比较

表面和体硅微加工技术有很多共同之处，例如他们都在很大程度上依赖于如下技术：光刻，氧化，扩散和离子注入，氧化物、氮化物和氮氧化物的LPCVD和PECVD，等离子体刻蚀，多晶硅的使用，利用溅射、蒸发和电镀工艺进行的铝、金、钛、铂、铬和镍金属化等。

表面和体硅微加工技术的区别在于：体硅工艺中要用到各向异性腐蚀、键合技术、腐蚀停止层、双面工艺和电化学腐蚀等工艺；而表面微加工则需要使用干法刻蚀实现图形化，以及各向同性腐蚀进行结构释放。

在表面微加工技术中，首先，使用多晶硅避免了体硅微加工的许多有挑战性的工艺，也为传感器的集成化设计提供了新的自由度，包括：xy平面上可实现形状的数量大大增加，以及在一个管芯上可以轻松地集成若干种传感器（例如双轴加速度计）。此外，多晶硅工艺与牺牲层相结合，使得表面微加工技术具备如下优点：可以实现微小机械结构的原位组装，多晶硅元件的热和电隔离特性。在其他材料的薄膜上可作出多晶硅压阻，对于高温应用而言非常有用，因为pn结成为单晶硅传感器的电隔离结构，在高温下会出现较大的漏电流，而多晶硅/SiO_2结构的漏电流实际上并不存在。

表面微加工的局限性也十分明显，首先，CVD工艺制作的薄膜最大厚度往往不过1～2μm，因为该薄膜中存在残余应力，且淀积过程很缓慢。多层组合可以产生复杂的结构，但每一层的厚度仍然有限，且去除中间层时所用的湿法腐蚀时间很长（采用多孔硅会有所帮助），腐蚀释放时会出现粘附问题。此外，与单晶硅相比，多晶硅结构呈现较差的电子和略差的机械特性，如多晶硅的压阻系数较低（多晶硅压阻灵敏系数为30，而单晶硅的为90），其机械断裂强度也较低。由于多晶硅和单晶硅之间在热膨胀系数上存在差异，且多晶硅还会出现翘曲，因此其机械特性强烈依赖于处理工艺和参数。

表3-19对表面与体硅微加工进行了比较，反映的是20世纪90年代中期的情况，只包含了多晶硅表面微加工技术。

表3-19 体硅微加工与表面微加工技术的比较

体硅微加工	表面微加工
大尺寸形貌，大质量和厚度	小尺寸形貌，厚度和质量小
利用了硅片的两个表面	要累加、增厚结构，必须进行多次淀积和腐蚀
垂直尺寸：1片或多片圆片的厚度	垂直的尺寸被局限于所淀积的层的厚度（约2μm），最终结构为悬空的柔性结构，有粘附到支撑片上的趋势
一般涉及硅片到硅片或者硅片到玻璃的层叠工艺	表面微加工的器件自身具有支持，成本经济性好
压阻或者电容式敏感	电容和谐振式敏感机理
在制造流程的结束阶段，圆片可能会变得脆弱	在工艺流程的末段，清洁度变得极为关键
锯片、封装和测试都很困难	锯片、封装和测试都很困难
出现了一些成熟的产品和制造商	无成熟的产品或者制造商
并不能很好地与IC技术相兼容	由于电容性信号微弱，所以常必须进行集成

表3-20对单晶硅与多晶硅的物理特性进行了比较。虽然多晶硅可以成为一种出色的机械材料，但要获得可重复的机械特性很难，其电子特性较差。

幸运的是，近年来发展的SOI微加工、厚多晶硅、铰链多晶硅、聚酰亚胺和毫米级模铸多晶硅结构等，极大地拓展了表面微加工的应用［Petersen等，1991］。在关于LIGA的章节中，还将看到X射线光刻可以进一步扩展 z 方向的尺寸，促成具有前所未有的高宽比和极低表面粗糙度的新型表面微机械器件的出现。

表3-20 单晶硅材料和多晶硅材料的材料特性的比较

材料特性	单晶硅	多晶硅
热导率（W/cm·K）	1.57	在很大程度上取决于薄膜晶粒结构；0.30～0.35（细晶粒的情况，对于粗晶粒的情形则量值加倍）
热膨胀系数（$\times10^{-6}$/℃）	2.33	2.32
比热（cal/g·K）	0.169	0.169
压阻系数	n型Si（π_{11} = −102.2），p型Si（π_{44} = +138.1），例如，压阻灵敏系数为90	例如，压阻灵敏系数为30（采用激光再结晶时，>50）
折射率		4.1（波长为600nm）
迁移率（cm^2/V/s）	空穴：600，电子：1500	电子最大值：30
密度（cm^{-3}）	2.32	2.32
断裂强度/GPa	6	0.8～2.84（未掺杂的多晶硅）
介电常数	11.9	在295nm和365nm处，分别出现尖锐的最大值：4.2和3.4 eV
残余应力	无	取决于结构，淀积时未作进一步处理的薄膜呈压应力。
温度电阻系数（$℃^{-1}$）TCR	0.0017（p型）	0.0012，非线性，通过选择性的掺杂可以实现正或者负温度系数，其量值随着掺杂水平的降低而增加，可以实现0温度系数
泊松比	0.262 max（111）	0.23
弹性模量（10^{11} N/m^2）	1.90（111）	1.61
室温的电阻率（Ω·cm）	取决于掺杂	在很大程度上取决于薄膜晶粒结构；在达到110×21/cm^3磷以上时，稳定在4×10^{-4}左右（始终高于单晶硅）

3.20 材料的制备和特性

3.20.1 简介

在VLSI器件和集成化的表面微MEMS工艺中，工艺温度需要保持在很低的水平上，以防止浅结的移动、保证台阶覆盖、减少缺陷引入等，同时要求很高的吞吐量来降低成本。常用的薄膜可以通过蒸镀、溅射和分子束方法淀积，但是这些工艺普遍存在硅片操作次数多、

吞吐率低、台阶覆盖性差以及淀积不均匀性等问题，不能满足 VLSI 和表面微加工的要求，因此，CVD 技术是应用最广泛的技术。从表 3-21 对 CVD 技术的比较可以看出：中等温度下的 LPCVD 要优于其他所有的技术，特别是热壁式的低压淀积 [Iscoff, 1991]。LPCVD 淀积时可以调整如下的工艺参数：淀积温度、气体压力、流量和淀积时间，由于参数较多，所以薄膜特性不仅难以测量，而且重复性很难保证。

表 3-21　不同淀积方法的比较

	常压 CVD（APCVD）	低温 LPCVD	中等温度 LPCVD	等离子增强 CVD（PECVD）
温度/℃	300～500	300～500	500～900	100～350
材料	SiO_2，P 玻璃	SiO_2，P 玻璃，BP 玻璃	多晶硅，SiO_2，P 玻璃，BP 玻璃，Si_3N_4，SiON	SiN，SiO_2，SiON
用途	绝缘，钝化，间隔层	钝化，绝缘，间隔层	钝化，栅金属，结构元件，间隔层	钝化，绝缘，结构元件
吞吐率	高	高	高	低
台阶覆盖	差	差	共形	差
颗粒	多	极少	极少	多
薄膜特性	好	好	出色	很差

表 3-22 引用了一些微机械材料的近似机械特性。我们将利用下面的例子来阐明影响薄膜机械特性的各种参数。

表 3-22　微电子材料的近似材料特性

	E/GPa	μ	α/（1/℃）	σ_0
衬底硅	190	0.23	2.6×10^{-6}	—
氧化铝	约 415	—	8.7×10^{-6}	—
二氧化硅薄膜	73	0.17	0.4×10^{-6}	—
多晶硅	160	0.23	2.8×10^{-6}	可变
热生长 SiO_2	70	0.20	0.35×10^{-6}	压应力，例如 350MPa
PECVD SiO_2			2.3×10^{-6}	
LPCVD Si_3N_4	270	0.27	1.6×10^{-6}	张应力
铝	70	0.35	25×10^{-6}（极高！）	可变
钨（W）	410（刚性！）	0.28	4.3×10^{-6}	可变
聚酰亚胺	3.2	0.42	$20\sim70\times10^{-6}$（极高！）	张应力

3.20.2　多晶硅的淀积和材料的结构

3.20.2.1　简介

在 IC 中 LPCVD 多晶硅的应用非常广泛，从简单的电阻、MOS 晶体管栅、基于无定形氢化硅的薄膜晶体管 TFT、DRAM 单元板、沟槽填充，一直到双极性晶体管的发射极和互联导

体。高掺杂的多晶硅不但方便建立欧姆接触，且对光不敏感，可以耐受侵蚀，此外粗糙的表面提高了随后淀积材料的附着性。掺杂元素，如砷、磷或硼，会减小多晶硅的电阻率。目前可以买到在8in圆片上淀积多晶硅的LPCVD设备，一次批量为100~200圆片。多晶硅还成为表面微加工中的关键结构材料，下面将详细研究淀积方法对该材料特性的影响。

3.20.2.2 未掺杂多晶硅

LPCVD生长的未掺杂多晶硅薄膜的特性，是由硅晶粒的成核于生长情况决定的。在大多数情况下，硅片在石英舟中是垂直放置且间隔很小，所以淀积过程是在反应受限区发生的，从而保证在整个硅片上获得均匀淀积。LPCVD硅薄膜是在略低于结晶温度的条件下（常用600℃）生长的，远低于硅的融化温度1410℃，因此它最初形成无定形的固体，随后可以在淀积过程中实现晶体化［Krulevitch，1994；Guckel等，1990］。从无定形态到晶体态的转变过程，则取决于原子表面的迁移性和淀积的速率。在低温下，表面的迁移率很低，于是成核和生长受到限制。新淀积的原子被截留在任意位置上，一旦被掩埋后，需要很长的时间才能实现晶体化，因为固态的扩散速率远远低于表面的迁移率。Guckel等人（1990）采用580~591.5℃的温度条件制造出无定形的薄膜。不过，Krulevitch在略高一些的温度（605℃）下，让薄膜长时间放置在LPCVD内，得到了晶体化的薄膜。

图3-112给出了在不同温度下CVD淀积工艺中多晶硅到单晶硅的转换过程。温度一旦超过无定形和晶态生长之间的转换温度，在衬底上会立即出现晶体的生长，这是由于表面迁移率的增加使得吸附原子从淀积过程一开始就可以找到低能量的结晶位置。从无定形态到晶态的转换温度取决于多个参数，例如淀积速率、氢的分压、总压力、是否存在掺杂剂以及是否有混杂物质（氧、氮或者碳）［Adams，1988］。在结晶区形成了大量的成核位置，使得多个在薄膜-衬底界面上的小晶粒转换为延伸到顶部的柱状晶体，正如图3-113所示，SiO_2层附近的任意趋向的小晶粒出现了转换，此处结晶的速率要高于淀积的速率。在小晶粒的顶端形成了直径范围在0.03~0.3μm之间的柱状晶粒［Adams，1988］。柱状的、粗大的晶粒结构是小晶粒的生长过程相互竞争的结果，那些具有有利于垂直方向上快速生长的晶向的晶粒将最终胜出，而那些晶向混乱、淀积速度较慢的晶粒则无法长大［Drift，1967；Matson和Polysakov，1977］。淀积温度越低，初始晶粒的尺寸就越小，在700℃下的薄膜呈柱状，而此时各晶粒是圆柱状的，在整个薄膜的厚度方向上一直延伸至顶部，并且在SiO_2界面上没有转换区存在［Krulevitch，1994］。

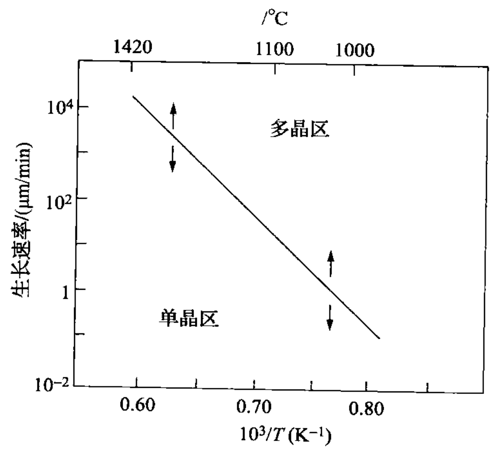


图3-112 生长速率与温度的关系。CVD多晶硅淀积过程中，CVD多晶硅淀积和外延单晶硅淀积工艺中，外延到CVD的转换

研究发现，在多晶硅薄膜中的应力随着淀积温度和硅烷压力的不同而出现较大的差异。Guckel等人（1990）发现，在低于600℃的温度下淀积的无定形薄膜具有很大的压应力，应变水平高达-0.67%。据Krulevitch报道，在刚刚超过600℃时，获得了具有张应力的薄膜，而在更高的温度下（≥620℃），应力又变为压应力。在630℃以上淀积的薄膜的压应力随着

淀积温度的升高而下降。存在的应力梯度使无定形的多晶硅梁在从衬底上释放后向上弯曲［Lober 等，1988］。

Guckel 等人（1990）和 Krulevitch（1994）利用高分辨率的透射电子显微镜发现了材料的微结构和应力之间的相关性。Guckel 等人发现在低于 600℃ 的温度下淀积的无定形薄膜中，接近衬底界面的区域内在生长过程中出现了结晶过程，其晶粒尺寸为 100 ~ 4000Å。Krulevitch 发现，张应力的薄膜（605℃）沿膜厚方向散布着硅晶粒。Krulevitch 认为，在更高温度下（≥620℃）获得薄膜中的压应力与柱状晶粒的竞争生长机制有关，且温度所引起的应力并不明显。Guckel 等人的重要发现是，在氮气气氛中或者在真空下进行的退火可以把低温生长的薄膜的固有压应变（-0.007）转换为张应变，大小可以控制在 0 ~ +0.003 内。Gucke 等人解释了应变逆转的原因，随着薄膜无定形区的结晶，它试图收缩，但是由于衬底对新结晶的区域构成了限制，就出现了张应力。在退火中，更高温度下淀积的薄膜的应变也会降低，但是应变仍然是压缩性的（参见图 3-114 的下方曲线）。在退火中，晶粒尺寸并没有增加（100 ~ 4000Å），但是表面粗糙度却略微升高，这类多晶硅被称为细晶粒多晶硅（也称为 Wisconsin 多晶硅），具有张应变，但它不能被掺杂到电阻率足以和粗晶粒多晶硅相比的程度。于是，细晶粒多晶硅应该被视为一种结构材料，而非电路材料。

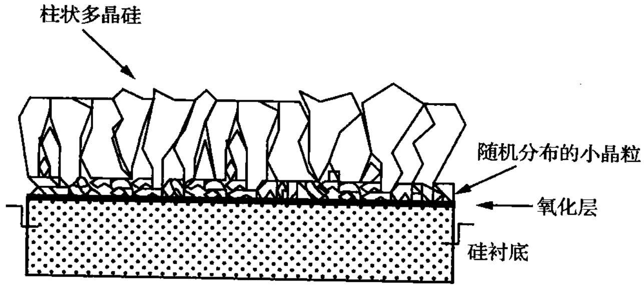


图 3-113　在 620 ~ 650℃ 下形成的压应力多晶硅示意图。柱状的粗大晶粒结构是小晶粒的生长过程相互竞争的结果，在这一生长过程中，这些晶粒中具有有利于垂直方向上快速生长的晶向的晶粒将最终胜出，而那些晶向混乱、淀积速度较慢的晶粒则无法长大

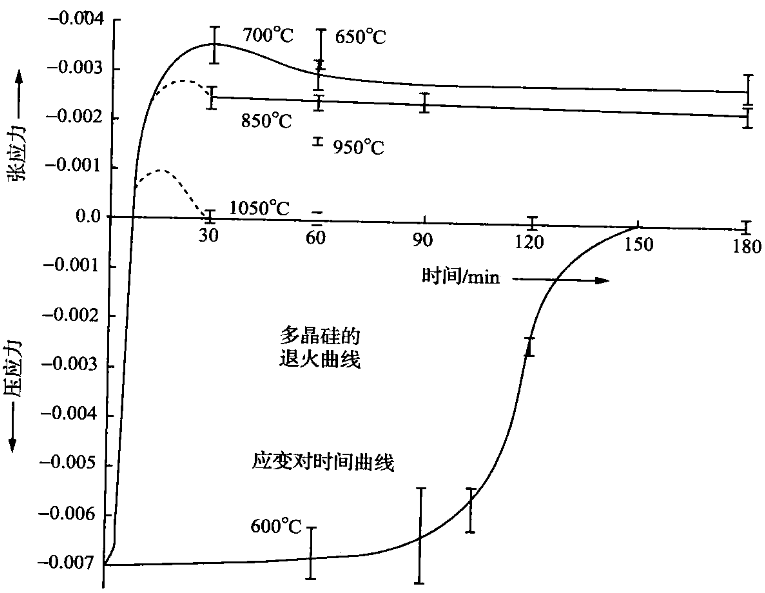


图 3-114　在退火过程中，多晶硅的应变与退火时间的关系。上曲线：低温淀积的薄膜。下曲线：高温淀积的薄膜

总之，多晶硅中的应力取决于材料的微结构，其张应力是由淀积过程中无定形到晶态的变换所引起的，其压应力是由于晶粒的竞争性生长机制所造成的。在 600 ~ 650℃ 淀积的多晶硅具有 {110} 的优先取向，在更高的温度下，{110} 是主要晶向，掺杂剂、杂质和温度都会影响到优先取向 [Adams, 1988]。Drosd 和 Washburn（1982）模型解释了在试验中观察到的如下现象：{100} 上无定形硅的再生长速率更高，接下来是 {110} 和 {111}，后两个面上的生长速率要分别比 {100} 面慢 2.3 和 20 倍。有趣的是，后者还判明了在碱性腐蚀剂中，最快到最慢的腐蚀晶面的排序。如前所述，Elwenspoek 等人（1994）以腐蚀和生长中硅晶面的对称性的观察结果为重要手段，发展了一个解释各向异性腐蚀的新理论。表 3-23 对粗和细晶粒多晶硅进行了比较。

表 3-23　粗晶粒和细晶粒多晶硅的比较

	粗晶粒多晶硅	细晶粒多晶硅
淀积温度/℃	620 ~ 650	570 ~ 591.5
表面粗糙度	粗糙，>50Å	光滑，<15Å
晶粒尺寸	未经掺杂：160 ~ 320Å 淀积后未经处理的原位磷掺杂：240 ~ 400Å	晶粒非常小
淀积后未作处理时的应变	0.002（压应力）	-0.007（压应力）
高温退火的影响	• 晶粒尺寸增加 • 残余应变减少，但仍然呈压应变； • 弯矩减少	晶粒尺寸增加到 100Å [Guckel 等人，1988]（其他人的发现为 700 ~ 900Å）；应变出现大幅度变化（见图 3-113）：从压紧态变为张紧态
干法和湿法刻蚀速率	掺杂的材料更高，与掺杂浓度有关	掺杂的材料更高，与掺杂浓度有关
微观纹理结构	淀积后未作处理 <110>；原位磷掺杂 <311>	淀积后未作处理时，无纹理结构，取决于掺杂浓度。经过 900 ~ 1000℃ 退火后为 <111> 晶向 [Harbeke 等人，1983]

衬底的控制作用也影响了材料的特性，例如，在 480℃ 下利用乙硅烷（Si_2H_6）淀积无定形硅（α-Si），并在随后的 600℃ 下进行退火使之晶体化，结果表面晶粒的尺寸在很大程度上取决于下方 SiO_2 的表面状态。利用 HF : H_2O 或者 NH_4OH : H_2O_2 : H_2O 对表面进行处理，可获得比未处理时大 2 ~ 3 倍的大晶粒多晶硅薄膜，有人认为这是成核速率受到抑制的结果 [Shimizu 和 Ishihara, 1995]。

Abe 和 Reed 通过 DC 磁控溅射和退火工艺得到了低应力的多晶硅薄膜，淀积速率为 193Å/min，衬底既未被冷却，也未被加热，该薄膜表现出很小的局部应力和非常光滑的微观纹理，平均粗糙度可与抛光硅衬底相比 [Abe 和 Reed, 1996]。

3.20.2.3　掺杂的多晶硅

掺杂的多晶硅是 MEMS 中使用较多的材料之一，多晶硅可以通过扩散、注入或者在淀积时添加掺杂剂的方法（原位掺杂）来进行掺杂，掺杂剂降低了电阻率，从而形成导体和控制应力。

原位掺杂可以避免在随后的工艺中采用扩散或者离子注入退火等高温工艺，从而减少制造掺杂 MEMS 器件所需的工艺步骤，它的掺杂均匀性在整个厚度方向更好。原位掺杂的多

晶硅是在热壁 LPCVD 反应器中通过将 PH_3-SiH_4的气体流量比恒定地保持为约 1%（体积分数）来实现的。采用这一比例时，薄膜中的磷含量超出了饱和限，多余的掺杂杂质就在晶粒间界上凝聚 [Adams，1988]。磷在多晶硅中沿着晶粒间界的扩散要明显快于在单晶硅中的扩散，在薄多晶硅膜（即由小的各轴等长的晶粒构成的）中的扩散率约为 $1\times10^{12}cm^2/s$。原位掺杂薄膜的掺杂浓度一般都很高（$\sim10^{23}cm^{-3}$），浓度在 $1\times10^{21}cm^{-3}$以上时，由于电子或者空穴的迁移率较低，电阻率曲线达到了 4×10^{-4} W · cm 的平稳段。磷掺杂浓度最高的多晶硅的迁移率约为 $30cm^2/V\cdot s$ [Kamins，1988]（参见表 3-20）。

与未掺杂薄膜一样，原位掺杂磷的多晶硅同样经历从无定形到晶体硅生长的过程，其微结构取决于淀积温度以及淀积压力。与未掺杂的多晶硅相比，掺杂薄膜的转变温度更低，为 580~620℃ [Mulder 等，1990；Kinsbron 等，1983]。因此，磷掺杂可以增强无定形硅的晶体化 [Lietoila，等，1982]，且由于多晶硅表面被磷化氢气体所钝化，所以多晶硅的淀积速率降低 [Mulder 等，1990]。据报道，淀积速率可下降 25 倍之多 [Meyerson 和 Olbricht，1984]。较低的淀积速率可以让吸附原子有更多的时间寻找结晶的位置，从而可以在低温下实现晶体结构的生长。从表 3-23 可知，掺磷的多晶硅的晶粒尺寸倾向于大于未掺杂的材料，而且在掺杂材料中 {311} 是以纹理结构的端面出现的。与均能降低淀积速率的原位磷化氢和砷化氢掺杂相比，利用乙硼烷对多晶硅进行 p 型掺杂，可以加速淀积 [Adams，1988]。

在较低的淀积温度和更高的压力条件下，材料的微结构依然由无定形和晶态区构成，而在更高的淀积温度和更低的压力条件下则生长出柱状膜，薄膜呈现压应力，与未掺杂的多晶硅相反，越接近薄膜表面其应力梯度就越大，这很有可能是由于磷在整个薄膜中的不均匀分布造成的。在 950℃下进行 1h 退火后，无论是柱状还是无定形/晶体态的薄膜都呈现相同的应力和应力梯度，$\sigma_f=-45MPa$，$\Gamma=+0.2mm^{-1}$ [Krulevitch，1994]。

与未掺杂的多晶硅一样，通过淀积原位掺杂的无定形薄膜再加以退火，可以得到掺杂磷的具有光滑表面的多晶硅薄膜 [Harbeke 等，1983；Hendriks 和 Mavero，1991]。掺杂磷的多晶硅的氧化速率高于未掺杂的多晶硅，其速率是由多晶硅表面的掺杂浓度所决定的 [Adams，1988]。向多晶硅内添加氧气可以提高该薄膜的电阻，生成半绝缘的多晶硅（Semi-Insulating Poly-Si，SIPOS），可以作为 IC 业中高压器件的钝化层。目前还未见到 SIPOS 表面微加工中应用的报道。

原位磷掺杂主要缺点有：工艺复杂、速率较慢 [Kurokawa，1982]、薄膜均匀性差 [Meyerson 和 Olbricht，1984]，且反应器的清洗要求高于普通掺杂工艺。其中，掺杂的均匀性可以通过修改反应器的尺寸来改善 [Mulder 等，1990]，淀积速率问题可以通过添加第三种反应物，减小磷化氢/硅烷的比例来予以改善 [Howe，1995]。

扩散是一种比原位掺杂更为有效的方法，特别是对于重掺杂来说（例如，将 2μm 厚的多晶硅的电阻率降至 $10^{-4}\Omega\cdot cm$），作为牺牲层的掺杂氧化物可以作为对多晶硅掺杂的源。然而，扩散是一种高温工艺（一般在 900~1000℃），如果持续很长时间来保证掺杂的均匀性，则会破坏在硅片上已经加工好的电路。如果持续时间短，则在薄膜厚度方向上杂质的分布将不能达到足够均匀，这会导致薄膜厚度方向上的机械特性的不稳定。

离子注入也是多晶硅掺杂的一种方法，注入能量一般要进行调整，使得浓度分布的峰值点位于薄膜厚度的中心。然而，注入的多晶硅薄膜电阻率并不能低至扩散所能保证的水平。

与未掺杂的多晶硅的情形一样，淀积后未经退火的多晶硅薄膜的内应力很高（>500MPa），

会造成释放后的微机械结构的翘曲和弯卷。硼、砷和磷掺杂的多晶硅的断裂强度分别为(2.77 ± 0.08) GPa、(2.70 ± 0.09) GPa 和 (2.11 ± 0.1) GPa，而未掺杂的多晶硅为(2.84 ±0.09) GPa。磷掺杂的多晶硅的断裂强度较低，是因为重掺杂的薄膜中存在大量缺陷而造成的 [Biebl nd Philipsborn，1993]。据 Maluf 报道，多晶硅在高温下工作时，会受到应力退火效应导致的长期不稳定性、漂移和滞回特性等因素的影响 [Maluf，2000]。

目前已经有几种研制成功的采用多晶硅压阻敏感元件的传感器，其压阻系数是多晶硅薄膜在所有晶向上的平均值，压阻灵敏度系数为 20 ~ 40，这比单晶硅低 5 倍，随着掺杂浓度超过 $10^{19}/cm^3$，压阻系数将迅速下降。当掺杂浓度达到 $10^{20}/cm^3$ 时，多晶硅的电阻温度系数(TCR) 大约为每摄氏度 0.04%，而单晶硅的 TCR 为每摄氏度 0.14%，可见，在高掺杂条件下，虽然灵敏度系数很低，但是温度特性很好。

3.20.2.4 PECVD 和溅射的多晶硅

低温多晶硅工艺是与 CMOS 工艺兼容的需要，因此，320℃下的 PECVD 和 350℃下的溅射淀积多晶硅的技术格外引人瞩目。

在 50kHz 的平行板二极管反应器中淀积的 PECVD 薄膜，可以进行原位掺杂和通过快速热退火 (RTA，1100℃，100 s) 来实现晶体化。研究表明：细晶粒的 PECVD 薄膜经过退火后，具有良好的电特性，其压阻系数为 20 ~ 30，与多晶硅材料相当 [Compton，1992] . 。

Honer 等人采用溅射来制备多晶硅材料 [Honer 和 Kovacs，2000]，该工艺在标准 CMOS 电路上低于 350℃的温度下加工多晶硅结构，薄膜应力低于 100MPa。

这两种低温工艺的共同优点是，不仅与常规的牺牲层材料兼容，而且与某些有机牺牲层材料 (如聚酰亚胺) 兼容。有机材料可以通过干法氧等离体刻蚀去除，从而避免湿法腐蚀释放所带来的粘附和选择性问题，同时也不必担心 HF 对结构元件的侵蚀。

溅射的硼掺杂硅薄膜的缺点是，为了增加其电导率 (至 $25\Omega \cdot cm^{-1}$)，必须将其夹在对称的 50nm 厚的 Ti-W 层之间。

Kamins 对多晶硅物理特性进行了详细研究 [Kamins，1988]，另外关于多晶硅特性的比较好的参考资料是：http：//mems. cwru. edu/shortcourse/ partII_2. html 和 http：//www. iue. tuwien. ac. at/phd/puchner。美国 John Hopkins 大学的 Sharpe 和 Edwards 提供了最为详细和最新的多晶硅机械特性研究结果 [Sharpe 等，1997]；另外，http：//www. cnde. com/people/sharpe. htm 也有部分资料。

3.20.3 无定形和氢化的无定形硅

无定形硅的行为特性与细和粗晶粒多晶硅的特性存在较大差异。无定形多晶硅可以形成具有很高抗击穿强度 (7 ~ 9MV/cm) 和极低漏电流的氧化物 (而多晶氧化硅的击穿电压较低，而且漏电流很大)。无定形硅的介电特性可以在很宽的范围内保持最大值，不会像多晶硅那样在 295nm 和 365nm (4.2eV 和 3.4eV) 附近出现突变。晶态多晶硅在波长为 600nm 时的折射系数近似为 4.1，而无定形硅则为 4.5 [Adams，1988]。淀积后未经处理时，无定形硅呈现压应力，但是在经过 400℃的退火后，应力显著下降，甚至会出现张应力 [Chang 等，1991]，这样低的退火温度使该材料可以与任何电路工艺相兼容。与多晶硅类似，无定形硅表现出很强的压阻效应，其压阻灵敏度系数比单晶硅的约低 5 倍，但 TCR 比硅低。而目前人们对这种材料的机械特性知之甚少。

氢化无定形硅（α-Si：H）具有很好的电特性，如果它的机械特性能与多晶硅一样出色的话，它则可能成为一种优于多晶硅的 MEMS 材料。氢化的无定形硅可以促成有源半导体器件在200～300℃的温度下在非半导体材料上的制造。原先，该技术主要用于光电平板显示器的制造，现在正迅速扩展到大面积的微电子应用中，如有源阵列液晶显示。然而，MEMS 专家们还没有更好地利用这种材料来推进表面微机械或者实现在非硅衬底上低成本地加工电路。

Spear 和 Le Comber（1975）研究发现，与α-Si 不同，α-Si：H 可以进行 n 型和 p 型掺杂。在硅悬挂键上结合的、只形成单键的氢原子，将电路缺陷密度从 $10^{19}/cm^3$ 减小到 $10^{16}/cm^3$（一般氢的浓度为5%～10%原子比，比让所有的硅悬挂键钝化所需的量高几个数量级）。较低的缺陷密度，使费米能级可以自由移动，而不像普通的无定形硅中那样被钉扎。其他有趣的电特性则与α-Si：H 结构有关，α-Si：H 暴露在光照之下，其光电导率可以提高4～6个数量级，而且它的电子迁移率相对较高（约 $1cm^2/V\ s^{-1}$），这使得它可以用于制造薄膜晶体管。Lee 等人（1995）指出，氢化无定形硅太阳能电池是一种最有吸引力的、能实现片上电源的方法，可用于集成微机械系统。他们指出，在太阳光能最高的500nm 区，α-Si：H 的吸收系数要高比单晶硅高出1个数量级。相应的，α-Si：H 太阳能电池中的有源层的最优厚度可以为1μm，远小于单晶硅太阳能电池的相应厚度，将100个单独的太阳能电池单元串联起来后，测量到的开路电压高达150V，该电压值足以驱动片上的静电执行器。

氢化的无定形硅可以通过硅烷的等离子体增强化学气相淀积来生成，使用的反应物一般是 SiH_4 或者 SiH_4/H_2 混合气体，反应装置则由平面化的、RF 驱动的二极管源构成。在75mTorr 和200～300℃的典型反应条件下，硅烷分解、淀积硅成为主反应，分解是在电子轰击作用下发生的，可以产生多种不同的中性和离子性反应物质［Crowley，1992］。由于温度、压力和放电能方面的影响，α-Si：H 的淀积速率一般并不超过约2～5 Å/s。表3-24给出了 PECVD 制备的α-Si：H 的各项参数。虽然它的半导体特性比单晶硅要差，这种材料得到了越来越多的应用，如用于 AMLCD 图像显示的 TFT 开关［Holbrook 和 McKibben，1992］，页面大小的 TFT 寻址文件扫描仪，能开关500V 电压信号的高压 TFT［Bohm，1988］。在 *Plasma Deposition of Amorphous Silicon-Based Materials*［Bruno 等，1995］一书中有关于无定形硅的进一步详细说明。

表3-24 PECVD α-Si：H 的光电参数

	符　号	参　数
未掺杂		
氢含量		～10%
300K 下的暗电导率	σ_D	约 10^{-10} $(\Omega \cdot cm)^{-1}$
激活能	E_σ	0.8～0.9eV
指数前电导率因数（Pre－exponent conductivity factor）	σ_0	$>10^3$ $(\Omega \cdot cm)^{-1}$
300K 时的光学带隙	E_g	1.7～1.8eV
带隙的温度波动	$E_g(T)$	$(2\sim4)\times10^{-4}eV/K$
最小值态密度	g_{min}	$>10^{15}\sim10^{17}cm^3/eV$
在导带边的态密度		约 $10^{15}/cm^3$

（续）

	符　　号	参　　数
ESR 自旋密度	N_s	约 $10^{21}/(cm^3 \cdot eV)$
红外光谱		$2000/640cm^{-1}$
77K 下的光致发光峰值		约 1.25eV
延展态迁移率（Extended state mobility） 电子 空穴	 μ_n或者μ_e μ_p或者μ_h	 $>10cm^2/(V \cdot s)$ 约 $10cm^2/(V \cdot s)$
漂移迁移率 电子 空穴	 μ_n或者μ_e μ_p或者μ_h	 约 $1cm^2/(V \cdot s)$ 约 $10^{-2}cm^2/(V \cdot s)$
导带尾斜率		25meV
价带尾斜率		40meV
空穴扩散长度		约 1μm
掺杂的无定形硅		
n 型① p 型②	σ_D E_g σ_D E_g	$10^{-2}/(\Omega \cdot cm)$ 约 0.2eV $10^{-3}/(\Omega \cdot cm)$ 约 0.3eV
掺杂的微晶硅 n 型③ p 型④	 σ_D E_g σ_D E_g	 $\geqslant 1/(\Omega \cdot cm)$ $\leqslant$0.05eV $\geqslant 1/(\Omega \cdot cm)$ $\leqslant$0.05eV

① 气体相中添加了 PH_3。
② 气体相中添加了 B_2H_6
③ 添加了 1% 的 PH_3，以稀释 SiH_4/H_2，或者向 SiF_4/H_2（8 : 1）气体混合物添加 500vppm 的 PH_3。需要采用相对较高的功率。
④ 向 SiH_4/H_2（8 : 1）添加 1% 的 B_2H_6。

3.20.4 氮化硅

3.20.4.1 简介

由于具有出色的化学、电、光学和机械特性，氮化硅（Si_xN_y）是电路和 MEMS 制造中的常用材料。氮化硅是水和可动离子的有效钝化阻挡层，特别是对钠离子，它的氧化速度很慢（比硅低约 30 倍），在很多腐蚀剂中，与 SiO_2和 Si 之间有着极高的选择比。氮化硅的典型应用有光波导（氮化硅/氧化硅）、包封材料（对水和离子的阻挡层）、绝缘体（$10^{16}\Omega \cdot cm$，高介电强度，击穿电场强度为 $10^7V/cm$）、机械保护层、腐蚀掩膜、氧化阻挡层和离子注入掩膜（密度是 SiO_2的 1.4 倍）。氮化硅具有很高硬度，其弹性模量比硅高，因此可用作微电机的轴承等［Pool，1988］。

氮化硅可以通过多种 CVD 技术进行淀积（APCVD、LPCVD 和 PECVD），其内应力可以通过调整淀积过程的各项参数来控制，但是往往具有过高的残余应力，这限制了其作为机械

材料的应用。然而，混合氮氧化硅的 CVD 可以获得无应力的结构。

氮化硅常常是由 SiH_4或者其他含硅气体与 NH_3通过如下反应所形成的：

$$3SiCl_2H_2 + 4NH_3 \rightarrow Si_3N_4 + 6HCl + 6H_2 \quad 反应式（3-17）$$

在这一 CVD 工艺中，可以通过增加硅烷或者二氯硅烷相对于氨气的比例，来使相应生成的氮化硅的化学计量比向着富硅组分的方向发展。

3.20.4.2 PECVD 氮化硅

等离子淀积的氮化硅，也称为等离子氮化硅或者 SiN，具有出色的抗刮削能力，可用作湿气的阻挡层，并阻挡钠离子的扩散，可用作器件最终的封装材料。由于其淀积温度很低，仅为 300～350℃，这种氮化硅可以在最终的器件金属化层上淀积。等离子淀积多晶硅和氧化硅都可以用作金属层间的绝缘材料，这尤其适用于底层金属是铝或者金的情况。以式（3-17）中的混合气体进行 PECVD 淀积所获得的氮化硅具有高氢含量（范围是 20%～30% 原子百分比）和高应力的问题，压应力高（达 5×10^9 dyn/cm^2）可使得硅片出现翘曲，并使得下方的铝导线出现空洞和裂纹［Rosler，1991］。氮化硅中的氢还会缩短 MOSFET 的寿命，为了防止氢的混入，可以采用低氢或者无氢的气体源，如用氮气来取代氨气作为氮的来源。另外，减小 SiH_4的流量也可以使得薄膜中的 Si-H 含量减少。氢含量和薄膜应力之间存在紧密的联系，例如，在经受 490℃ 的退火时，压应力将按与 Si-H 键浓度成比例地向张应力变化。通过向氮化硅淀积化学物质中添加 N_2O，可以形成具有更低的应力特性的氮氧化硅，不过，氮氧化硅在对潮湿和离子的阻挡能力方面要逊色于氮化硅。

除低温外，PECVD 氮化硅的一个重要优点是可以在淀积过程中控制应力，在 13.56 MHz 的等离子激励频率下，淀积的氮化硅将表现出约 400MPa 的张应力；在 50kHz 下淀积时，一般呈现 200MPa 的压应力。在如此低的频率（高能量）下，离子轰击会使得薄膜具有很低的压应力，并能获得品质更好的 CVD 薄膜，该薄膜的湿法腐蚀速率低（高薄膜密度），且呈现较低的压应力。试验结果表明，降低反应器的压力，薄膜的应力从张应力转变为压应力，而湿法腐蚀速率也相应下降。当薄膜暴露在空气中进行加热，应力会出现动态变化，此外，应力还受到潮湿环境和温度循环的影响（可参阅 Wu 和 Rosler［1992］）。

表 3-25 对 LPCVD 和 PECVD 淀积的氮化硅的特性进行了比较。表 3-26 则给出了典型的 PECVD 工艺参数。薄膜折射率是杂质含量和总品质的一个量度，高折射率意味着硅含量过高，而较低的折射率则表面氧含量过高。PECVD 淀积的 Si_3N_4的折射率为 1.8～2.5，而符合化学计量比的 LPCVD 沉积的 Si_3N_4的折射率为 2.01（见下一节）。

表 3-25 氮化硅的基本特性

淀积方法	LPCVD	等离子增强 CVD
温度/℃	700～800	250～350
密度/（g/cm^3）	2.9～3.2	2.4～2.8
针孔	无	有
吞吐率	高	低
台阶覆盖	共形	差
颗粒	少	多
薄膜质量	良好	差

（续）

淀积方法	LPCVD	等离子增强 CVD
介电常数	6～7	6～9
电阻率/(W·cm)	10^{16}	10^{6}～10^{15}
折射率	2.01	1.8～2.5
氢原子百分比	4～8	20～25
能隙	5	4～5
介电强度/($\times 10^{6}$V/cm)	10	5
浓 HF 中的腐蚀速率	200Å/min	
在 BHF 中的腐蚀速率	5～10 Å/min	
残余应力（10^{9}dyn/cm^{2}）	1T	2C～5T
泊松比	0.27	
弹性模量	270GPa	
TCE	1.6×10^{-6}/℃	

表 3-26　氮化硅 PECVD 工艺条件

流量/sccm	SiH_4 NH_3 N_2	190～270 1900 1000
温度/℃	T. C. 硅片	350 或 400 约 330 或者 380
压力/Torr	1100	2.9
RF 功率/W		
淀积速率/(Å/min)		1200～1700
折射率		2.0

3.20.4.3　LPCVD 氮化硅

在 IC 中，采用 LPCVD 来淀积氮化硅（Si_3N_4），用作氧化工艺的掩膜或与热生长的 SiO_2 相结合构成栅介质。在微加工中，LPCVD 氮化硅是一种重要的机械膜材料和隔离/缓冲层。LPCVD 来淀积氮化硅（Si_3N_4）的工艺条件一般为 700～900℃和 200～500 mTorr，标准的气体源是 SiH_2Cl_2 和氨气，淀积速率约 30Å/min。无定形氮化硅的淀积属于反应限制型，因此它同时淀积在硅片的两面且厚度相等。常用二氯甲硅烷代替了硅烷，因为它可保证更均匀的膜厚，硅片放置时相互间的间距可以很小，以实现更大的装载量。$NH_3 : SiH_2Cl_2 = 1 : 10$ 可得到符合化学计量比的氮化硅，此氮化硅具有很大的残余张应力，约 10^{10}dyn/cm^2，膜厚往往只有几千埃。提高二氯甲硅烷与氨气之比就可以提高氮化硅中硅的含量［Sakimoto 等，1982］，此时薄膜的张应力可以降低甚至变为压应力，而且变得更为透明，HF 的腐蚀速率也会下降，当氨气与二氯甲硅烷比达到约 1 : 6 时，在 850℃和 500mTorr 下淀积的薄膜中几乎没有应力。图 3-115 描绘了气体流量之比以及淀积温度对应力、相应的折射率和 HF 中的腐蚀速率的影响。

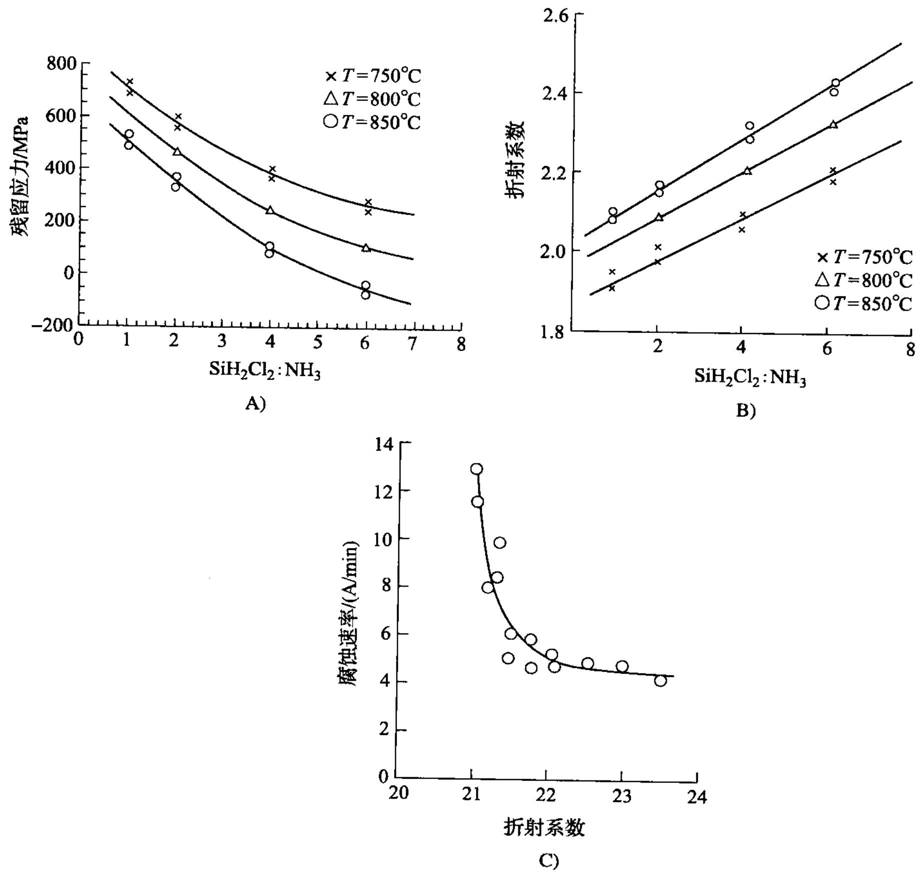


图 3-115　氮化硅 LPCVD 淀积的参数

A）气体流量比和淀积温度对氮化硅薄膜中的应力的影响　B）对应的折射率　C）对应的 HF 腐蚀速率

富硅或者低应力的氮化硅目前成为 MEMS 中非常重要的材料，因为低残余应力意味着可以淀积较厚的膜，并且不至于出现断裂。在 HF 中的低腐蚀速率意味着富硅的氮化硅在耐受释放腐蚀方面要优于符合化学计量比的氮化硅。表 3-27 给出了 LPCVD Si_xN_y 的腐蚀特性，表 3-25 总结了利用 $SiCl_2H_2$和 NH_3（体积比 5 : 1）的反应在 850℃下淀积的 LPCVD Si_xN_y薄膜的各种特性。

表 3-27　LPCVD Si_3N_4 的腐蚀特性

腐蚀剂	温度/℃	腐蚀速率	Si_3N_4 : SiO_2 : Si 选择比
H_3PO_4	180	100Å/min	10 : 1 : 0.3
CF_4 −4% O_2 等离子体	–	250Å/min	3 : 2.5 : 17
BHF	25	5 ~ 10 Å/min	1 : 200 : ±0
HF（40%）	25	200 Å/min	1 : >100 : 0.1

3.20.5 CVD 二氧化硅

3.20.5.1 简介

硅基微加工技术的成功在很大程度上要归结于其稳定的氧化物，其他，如锗的氧化物可溶解于水，GaAs 只能形成漏电较高的氧化物，就限制了其加工技术的发展。二氧化硅，与其他电介质一样，可以用作导电层之间的绝缘层、扩散和离子注入的掩膜、提供扩散杂质的掺杂氧化物源、防止掺杂杂质流失的覆盖氧化层，可以用于吸出杂质，还可以作为钝化层以保护器件不受杂质、潮气和刮蹭的损伤。在微加工中，二氧化硅具有相同的用途，还可以作为牺牲层材料。掺磷的玻璃 PSG（也称为磷硅玻璃）以及硼磷硅玻璃（BPSG），在较低的温度下会软化，而且可以流动，其表面形貌可以变得光滑，其腐蚀速率要远高于 SiO_2，是理想的牺牲层材料。多晶硅的热氧化的过程类似于单晶硅的氧化，未掺杂的多晶硅的氧化速率在（100）和（111）晶向的单晶硅的氧化速率之间。如前所述，掺磷的多晶硅的氧化速率要远高于未掺杂的多晶硅，虽然在多晶硅中由掺杂引起的氧化速率的增加不如单晶硅中那么强烈。

3.20.5.2 不掺杂的 SiO_2 的 CVD 工艺

热氧化是生长厚度在 1μm 以下的氧化物薄膜常用的方法，而 LPCVD 工艺，如低温氧化（LTO）、基于正硅酸乙酯（TEOS）、高温氧化（HTO）和等离子增强 CVD（PECVD）可以在低温下生长更厚的氧化硅（如几个微米）。在表 3-28 中对这些不同的 CVD 方法进行了比较。LTO 是表面微加工中最常用的方法，通过硅烷（SiH_4）与氧气在相对较低的温度（400～450℃）和压力（200～400 mTorr）下发生的气相反应淀积到硅片上，形成二氧化硅。在有氧气存在的情况下，硅烷会自燃，为了不在炉管的入口处消耗大量气体，气体是通过沿着炉管的长度方向的喷管进入炉管的。硅烷/氧气配方的主要优点是淀积温度低，主要问题是淀积的保形性差。

表 3-28　不同的二氧化硅生长/淀积工艺的比较

淀积工艺	热生长	LTO	TEOS	HTO	PECVD
源	O_2	SiH_4+O_2	$TEOS+O_2$	$SiCl_2H_2+N_2O$	SiH_4+N_2O
温度/℃	900～1100	400～450	700	900	200
组分（括号中是在薄膜中包括的典型成分）	SiO_2	SiO_2（H）	SiO_2	SiO_2（Cl）	$SiO_{1.9}$（H）
台阶覆盖	共形	非共形	共形	共形	非共形
热稳定性	稳定	致密化	稳定	损失 Cl	损失 H
密度/g/cm^3	2.2	2.1	2.2	2.2	2.3
应力（$10^9 dyn/cm^2$）	3 压应力	3 张应力	1 压应力	3 压应力	3 压应力～3 张应力

与传统的基于硅烷的 CVD 技术相比，TEOS 是一种更好的淀积源化合物，具有很好的台阶覆盖和回流特性。采用 LPCVD 反应器时，TEOS 的淀积温度高达 650～750℃，因此无法在铝线层上淀积。相比之下，通过 PECVD 方法可以在 300～400℃ 的温度下从 TEOS 生成二氧化硅。CVD 二氧化硅薄膜一般具有多孔性且密度低。低频（高能量）离子轰击可以形成压缩性更强、密度更高的薄膜，其腐蚀速率更低，而对潮湿的抵御能力更强 [Rosler,

1991]。利用TEOS氧化物来取代旋涂玻璃SOG和光刻胶平坦化方法中的基于SiH_4的氧化物，已经成为微型器件加工中一种广泛常用的方法。

另一种二氧化硅淀积技术是次常压CVD（SACVD），淀积未掺杂和硼磷硅玻璃。在该工艺中，臭氧和TEOS在600Torr、低于400℃的条件下发生反应，生成的薄膜不仅在微米间隙上可以保证同样良好的台阶覆盖率，还表现出相对较低的应力和较高的薄膜密度。高密度使得这种氧化物具有更好的抵御潮气的能力、更低的湿法腐蚀速率和更小的热收缩性。与一个60Torr的工艺相比，该工艺所获得的薄膜密度从2.09 g/cm^3增加到2.15 g/cm^3，湿法腐蚀速率下降了40%以上，而厚度方向上的收缩率在经过氮气气氛、1000℃ 、30min的退火后从12%降至4%。

3.20.5.3 CVD磷硅玻璃薄膜

在淀积反应的气流中添加少量的磷化氢（PH_3），可以降低氧化硅的熔点，并获得磷硅玻璃（PSG）。PSG的淀积过程与LTO相同，即添加磷化氢，对玻璃进行磷掺杂，比例为2% ~8%（质量分数），淀积速率约为100 Å/min。PSG有着如下多方面的应用：

- 金属层间的绝缘电介质。
- 吸杂和流动能力。
- 钝化外涂层，为芯片提供对外部机械保护。
- 作为固态扩散源对硅进行磷掺杂。
- 在表面微加工中用作快速腐蚀的牺牲层。

PSG的干法和湿法腐蚀速率都快于未掺杂的材料，而且与掺杂浓度有关。台阶表面的薄膜截面轮廓随着磷浓度的提高而逐渐变得更为光滑［Levy 和 Nassau，1986］。在LTO中添加磷可以降低残余的张应力，磷的质量分数达到8%时，应力水平可以降低至约108 dyn/cm^2［Pliskin，1977］的水平。PECVD PSG淀积过程中，离子轰击作用的增强，可使PSG变得更稳定，而且在未经进一步处理时呈现压紧状态。表3-29对典型的PSG工艺条件进行了总结［Wu 和 Rosler，1992］。

表3-29 典型的PSG工艺条件

流量/sccm	SiH_4	150 ~ 230
	N_2O	4500
	N_2	1500
	PH_3	150①
温度/℃	T.C.	400
	晶片	约380 ~ 390
压力/Torr		2.2
RF功率/W		1200
淀积速率/（Å/min）		4000 ~ 5000
折射率		1.46

①质量分数为10%的PH_3在氮气中。

在PSG中添加硼元素可以进一步降低软化温度，即使磷的质量分数低至4%，流动也要在850 ~ 950℃的温度下才出现。BPSG通常的掺杂浓度为4%（质量分数）的硼和6%（质量分数）的磷。表3-30示出了BPSG的工艺条件［Bonifield 等，1993］。

表 3-30 典型的 BPSG 工艺条件

参 数	单 位	NSG	BPSG
淀积温度	℃	400	400
TEOS 流量	g/min	0.33	0.66
O_2 流量	SLM	7.5	7.5
O_3/O_2	体积分数	1	4.5
载运气体 N_2	SLM	18.0	18.0
B 浓度	原子百分比		4
P 浓度	原子百分比		6
排气	mmH_2O	2.0	2.0
生长速率	Å/min	1200	1800
厚度	Å	1000	5800

注：NSG—非掺杂的氧化硅玻璃；BPSG—硼磷硅玻璃。

3.20.6 表面微加工中的金属材料

在许多表面微加工中，金属薄膜取代了多晶硅用于实现各种特性，包括高反射率（例如 Al、Au）、高质量密度（例如 W、Au、Pt）、特定的吸收和粘附特性（例如 Pd、Ir、Au、Pt）和稳定的阻尼特性等。这里我们只讨论两种金属，钨和铝。钨 CVD 淀积是与 IC 工艺兼容的，可以有选择性的生长，该材料具有一些独有的机械特性（参见表 3-22 和 3.6），如钨只在硅或者金属表面上成核，而不会淀积在氧化物和氮化物等电介质上 [Chen 和 MacDonald，1991]，这使得 MEMS 研究者能够在固定的和可动的衬底上制作多层 MEMS 微结构 [MacDonald 等，1989]。在释放前，钨薄膜可以接受机械抛光，以获得达到光学级的平滑表面，因此这种多层钨结构被用于制作反射镜，增加结构的质量，制作紧凑的微执行器以及加工电极和聚焦带电粒子的静电透镜。此外，钨工艺与其他类似的金属工艺可以用于加工微电子/离子光学装置。

铝在德州仪器公司 TI 著名的"微机械数字微镜器件"中得到了应用，有机聚合物作为牺牲层材料，金属铝被用于制作 L 形的挠性铰链和镜面本身 [Lin，1996]。细节请参考 3.21 节的实例 2。

3.20.7 金刚石和 SiC 薄膜

3.20.7.1 金刚石

如果金刚石可以进行微加工，其出色的物理特性（硬度、耐磨性、与 Teflon ®相当的低摩擦因数和热/化学稳定性）将可望多方面拓展 MEMS 的应用。例如，金刚石元件的耐磨性比硅元件高 10000 倍。由于，碳对人体而言在化学上是友好的，所以金刚石是一种生物兼容性材料，可以用作给药单元的结构体，而不至于引起过敏性反应。此外，与硅相比，金刚石可以减少摩擦，也许这会使得金刚石表面微机械器件的制造更为容易。对金刚石的掺杂可以使之从绝缘体转变为半导体，P 掺杂可以方便地实现，但要获得 n 型金刚石很难。

由 CVD 淀积的多晶金刚石薄膜是一种制造耐高温恶劣环境的 MEMS 器件的方法 [Herb 等，1990]（见 http://www.nasatech.com/Briefs/Feb99/ NPO20529.html）。最常用的多晶金刚石 CVD 工艺采用甲烷和氢气的混合气流，压力和衬底温度分别为 45Torr（6kPa）和

950℃，但是以这种工艺难以生长出高质量的金刚石薄膜，具有难以形成可靠的欧姆接触，重复性差，薄膜的表面粗糙度差等 [Obermeier, 1995] 缺点。

美国 Argonne 国家实验室利用一种新颖的 CVD 工艺方法淀积出“超纳米晶体金刚石薄膜（http://www.techtransfer.anl.gov/techtour/diamondmems.html）。在最初阶段利用富勒烯作为碳的来源，富勒烯粉末被蒸发后，引入氩等离子体中，其中的富勒烯分解为双原子碳分子（二聚物）。硅或者其他衬底材料用精细的金刚石粉末进行了“预处理”，当碳二聚物离开等离子体淀积到衬底上时，就组成了一张由约 3～5nm 直径的金刚石晶体构成的薄膜。随后的工作表明，通过将甲烷引入氩等离子体的方法也可以获得同样的结果，前提是只添加少量的氢原子或者无氢原子存在。Argonne 的方法与其他 CVD 制备金刚石薄膜的方法的不同主要表现在两个方面：首先，基本反应分子不同（是碳二聚物，而不是甲烷基团）；其次，等离子体中只存在少量的氢（约占 1%）或者无氢，而在其他的方法中，等离子体含有 97%～99.5% 的氢与甲烷混合气体。Argonn 的超纳米晶体薄膜制备方法完全可以避免晶粒间的缺陷和非金刚石的二次相，这些都会使得常规方法制备的金刚石薄膜的特性出现下降；它们的晶粒尺寸要比其他的薄膜小 50～200 倍，光滑程度要比常规的高纯度 CVD 金刚石薄膜高 10～20 倍。

进行表面微加工时，在硅衬底上淀积一层由纳米晶体金刚石粉末构成的成核层，并进行图形化，于是金刚石薄膜仅在保留成核层的区域形成。平坦的金刚石薄膜也可以在二氧化硅上生长，金刚石层可以通过腐蚀二氧化硅而从衬底上释放，从而获得独立可动的金刚石结构，其最小的厚度为 300nm，特征尺寸小至 100nm，摩擦因数低至 0.01。Argonne 实验室还开发了一种可以在无需手工组装的情况下完成整个器件的集成化制造的淀积方法，这些器件包括微米尺度的风车、齿轮、涡轮机和微马达。此外，金刚石表面微加工还可以形成中空的 3D 结构。在这种情况中，硅被用作制作所需的金刚石部件的牺牲层材料（例如，圆盘或者销钉），金刚石薄膜淀积到硅结构上并保持硅结构的形状，将硅腐蚀掉后，留下金刚石圆筒或者管道。研究表明，这种方法能够制作外凸的中空结构（例如，中空的金字塔），而这些形状是常规的硅光刻方法所不能实现的。

美国 Sandia 国家实验室的研究者也已经研究了用于微加工的无定形金刚石材料。无定形金刚石是目前已知的仅次于晶态金刚石的最坚硬的材料（< http://www.Sandia.gov/media/NewsRel/ NR2000/ diamond.htm >）。他们使用了脉冲激光淀积方法，花费了约 3h 制作了一个简单的金刚石梳齿，为消除该金刚石薄膜器件的应力对其进行了几分钟的退火。

3.20.7.2 SiC

与金刚石一样，碳化硅（SiC）因其出色的机械硬度、化学惰性、热导率和在远高于 300℃ 的温度下的电稳定性而闻名，这些性能使之成为高温 MEMS 器件的备选材料，SiC 也表现出压阻特性。与金刚石相比，SiC 更具有吸引力的是它的 p、n 型掺杂均可以较为方便地实现，表面上可以生长自然氧化物。由于具有宽禁带特性和高载流子迁移率，它可以用于高温和大功率的应用中。它可以铝为掩膜轻松地通过干法刻蚀实现图形化，刻蚀出图形的 SiC 薄膜实际上还可以作为加工硅衬底的钝化层（SiC 可以耐受 KOH 以及 HF 的腐蚀！）[Krotz 等, 1995]。此外，SiC 的加工技术主要是基于硅基微电子工艺开发的，所以具有良好的应用和拓展潜力。

SiC 有多种多晶态，相互间的差异表现在两个硅和碳原子紧密排列所形成的平面构成一

个可重复的单元，而多个这种单元是按照何种顺序层叠起来的。两种最常用的 SiC 多晶体形式是 3C-SiC 和 6H-SiC。3C 多晶态也被称为 β-SiC，是惟一具有立方结构的多晶态，3C-SiC 结晶成为 Zn-S 结构，因此可以淀积到硅上。大多数研究集中在开发 6H-SiC 半导体材料上，以服务于高温和大功率电子应用。然而，圆片尺寸小（<2in）且无法在非 6H-SiC 上外延生长，大大妨碍了 6H 原型样品的开发，而 3C-SiC 可以在单晶硅衬底上生长，因此在过去十年里研究界对 3C-SiC 用作 MEMS 材料的兴趣越来越浓，美国 Case Western Reserve University（CWRU）首次成功地在 4in 的（100）硅片上淀积出具有高度均匀性的 3C-SiC 单晶薄膜，并被用来制作 MEMS 膜片和悬臂梁等结构。SiC 薄膜具有优异的化学稳定性，抗 KOH 和 EDP 腐蚀，SiC 材料的刻蚀采用以铝为掩膜的干法刻蚀。SiC 薄膜只能直接在单晶硅上生长，所以无法进行带牺牲层的表面微加工。CWRU 的研究者还提出了 SiC 表面微加工的方法，在覆盖了多晶硅的 4in（100）硅片上淀积约 2mm 厚的多晶碳化硅薄膜［Fleischman 等，1996；Roy 等，2000］，淀积是在 1280℃下、一个冷壁的采用 RF 感应加热的垂直 APCVD 反应器中完成的。淀积 SiC 后，对该薄膜进行了抛光，将其表面粗糙度从 400 Å 降低到 <40 Å。释放时以下面的多晶硅薄膜为牺牲层，具体的工艺步骤如图 3-117 所示。图 3-116 是通过该工艺制作的 SiC 侧向谐振器，在气压低于 10^{-5}Torr 的环境下，该器

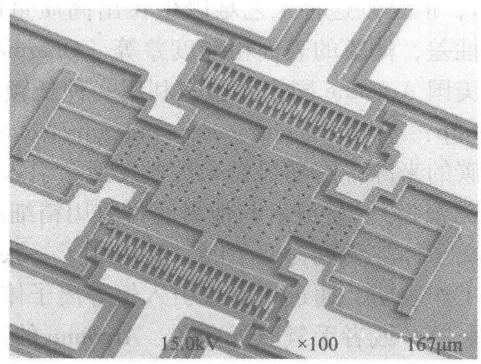


图 3-116　释放后的多晶 SiC 侧向谐振器的 SEM 显微照片。悬挂梁的长度和宽度的名义值分别为 100μm 和 2.5μm。暴露的多晶 SiC 呈暗灰色，而镍金属化则为浅灰色

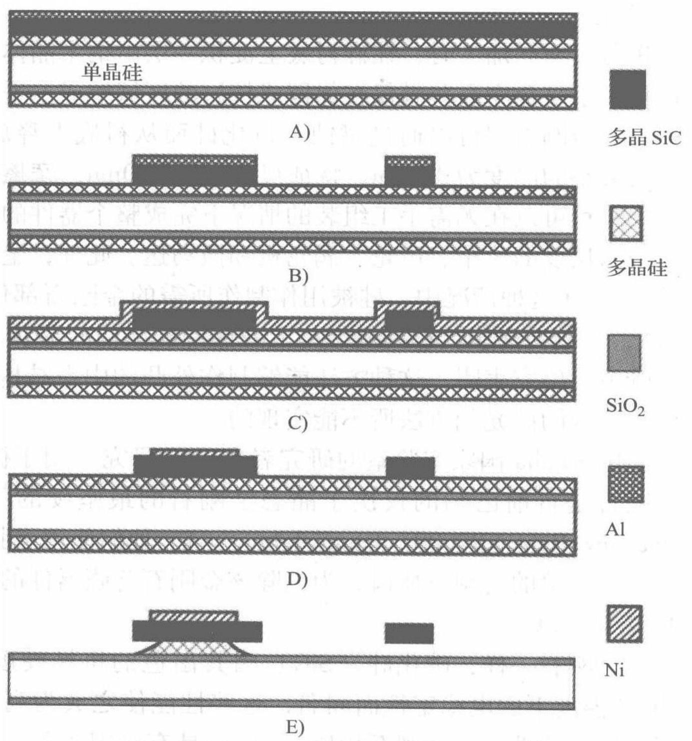


图 3-117　多晶 SiC 谐振器制造流程示意图

A）多晶 SiC 的表面通过溅射方式淀积 5000 Å 厚的铝层　B）通过光刻使铝层图形化，并利用各向异性的 $CHF_3/O_2/He$ 等离子刻蚀方法将铝层图形转移到多晶 SiC 上　C）将铝层剥去，通过溅射淀积 7500 Å 厚的镍层　D）利用光刻在镍薄膜形成接触孔图形，并进行释放腐蚀　E）在 40℃的 40%（质量分数）KOH 中实现 SiC 的释放

件的 Q 值达到了 215000，谐振频率的漂移低于 18×10^{-6}/h，而且可在高达 950℃ 的温度下工作。

SiC 淀积和图形化技术的进步，为开发类似多晶硅 MUMP 工艺的"多用户碳化硅工艺（Multi-User Silicon Carbide，MUSiC）"提供了技术支持，这是由八块掩膜版、四层多晶 SiC 层组成的表面微加工工艺。美国 CWRU 是高温 SiC MEMS 研究领域的佼佼者，得到了美国政府的大力支持。

3.20.7.3 GaAs

虽然目前无法获得足够多的可靠数据形成一个类似于半导体材料的多晶态形式的特性列表，但是，表 3-31 对单晶 SiC、硅、GaAs 和金刚石等材料的特性进行了比较。从微机械的角度比较硅和 GaAs，单晶 GaAs 由于具有有吸引力的热学和光电特性，可以推断，对于热隔离和更高温度下的工作而言，GaAs 是一种更好的材料。但是，GaAs 的屈服强度比硅低 2 倍，所以对于机械器件没有什么吸引力 [Ericson 等，1988]。GaAs 可以实现多种异质结构，这使得制造范围多样化的光学元件（如激光和光学波导）成为可能。此外，GaAs 的压电效应可以用于实现压电换能器。高电子迁移率为实现基于 Hall 效应的磁场测量提供了理想选择。目前，研究者已经利用外接压力和温度对 GaAs 带隙的影响，研制成功了"宏观的"压力、温度和振动传感器。

表 3-31 四种重要的 MEMS 在 300K 下的材料特性

特性	3C-SiC	GaAs	硅	金刚石
熔点/℃	2830（压力为 35bar；分解）	1238	1415	4000（出现相变）
最高工作温度/℃	873	460	300	1100
热导率/(W/cm·℃)	4.9	0.5	1.57 可以与碳素钢（0.97）和 Al(2.36) 等金属相当	20
热膨胀系数/($\times10^{-6}$℃$^{-1}$)	4.7	5.9	2.35 Si 的很低的热膨胀系数更接近于石英（7.1），而不是金属（例如，Al 的该参数为 25），使之对热冲击并不敏感	0.08
弹性模量/GPa	448	75	190（111）其弹性模量类似于钢	1035
物理稳定性	出色	较好砷的升华是问题	很好	出色
禁带宽度/eV	2.39	1.42（直接跃迁）	1.12（间接）	5.5
化学耐受性	出色	较差	好	出色
电子迁移率/[cm^2/(V·s)]	1000	8500	1500	2200
密度	3.2	5.3	2.32 低于铝（2.7），因此具有很高的刚度 - 重量比	3.5
屈服强度/GPa	21（对于 6H-SiC）	2.0	7（钢为 2.1）IC 级硅要高于钢	53

（续）

特性	3C-SiC	GaAs	硅	金刚石
击穿电压/（$\times 10^6$ V/cm）	2	0.4	0.3	10
晶格常数/Å	4.36	5.65	5.43	3.57
Knoop 硬度/（kg/mm^2）	3980	600	1000（不锈钢为 660）	10 000
饱和电子漂移速度/（$\times 10^7$ cm/s）	2.2	2	1.1	2.7

GaAs 的图形化手段很多，可以进行湿法腐蚀 [Ericson 等，1988] 和干法刻蚀 [Takebe 等，1993]，详细介绍可参考 Karam 等人（1996）的文献。关于 GaAs 的表面微加工的研究有一些报道 [Zhang 和 MacDonald，1993]，他们在 GaAs 衬底加工了金属表面微机械传感器和执行器的结构，工艺与通常的 GaAs IC 工艺相兼容。研究还表明，利用 $Al_xGa_{1-x}As$（$x=0.5$）作为牺牲层，可以在外延 GaAs 衬底上加工表面微机械结构。此外，使用若干步 MOCVD 外延层再生长，可以制作出更复杂的微结构 [Hjort 等，1990；Hjort 等，1992]。

虽然 GaAs 器件速度快，但由于成本过高，还是限制了它在 IC 领域的应用。在 MEMS 领域，GaAs 可能的应用包括：光闸或者斩波器，单片微波集成电路 MMIC 中的执行器，利用 GaAs 的压电/光电特性的传感器，或者更倾向于将微机械器件与电路集成以实现快速信号处理、高温工作或者抗强辐射的应用等。

由于 MEMS 的发展与 IC 息息相关，可以预见，除非 GaAs 的应用能渗透整个 IC 业，否则 GaAs MEMS 很难成功。也是鉴于此，Karam 等人（1996）正在利用高电子迁移率晶体管 HEMT 和金属肖特基场效应晶体管 MESFET 代工厂的工艺条件来研究 GaAs 的微加工技术，这项研究将同时造福于 IC 和微加工业，如 GaAs/Si 圆片将具有更大的尺寸和更高的强度、更好的热导率和低于 GaAs 圆片的重量 [Morkoc 等，1988]。Yeh 等人在硅衬底上以微加工工艺制作的空腔中埋入了 GaAs 激光二极管 [Yeh 和 Smith，1994a，1994b]。

利用微加工在谐振光学腔中集成微反射镜，以实现可调激光器已经获得了成功，也许使用砷化镓和 III－V 族化合物半导体的微加工将开辟另外一条实现无线通信的新途径，即将 RF 开关、天线和其他高频元件与超高速的电子器件集成起来。

3.21 多晶硅表面微加工实例

实例 1：Analog Devices 公司的加速度计

今天，表面微机械加速度计不但已经在奔驰、宝马、福特、通用汽车等大公司的汽车中得到了广泛应用，而且还进入到计算机游戏操纵杆、手表、鞋类等应用之中。位于德国斯图加特的 Robert Bosch GmbH 公司和位于美国马萨诸塞州的 Analog Devices 公司，是目前世界上最主要的基于侧向谐振器结构的微机械加速度计的供应商。这里介绍 Analog Devices 的 ADXL 加速度计产品系列，其中 ADXL-50 是市场上最早的一款微机械加速度计产品，图 3-118所示为最终完成的 ADXL-50 加速度计，其中包含了片上激励、自测试和信号调理电

路。为了实现表面微机械加速度计与片上电路的集成，Analog Devices 公司选择了成熟的 4μm BICMOS 工艺线［Core 等，1993］，它能将双极型和 CMOS 电路结合到一起，从而为器件的输出电流和功耗提供一个最佳解决方案。

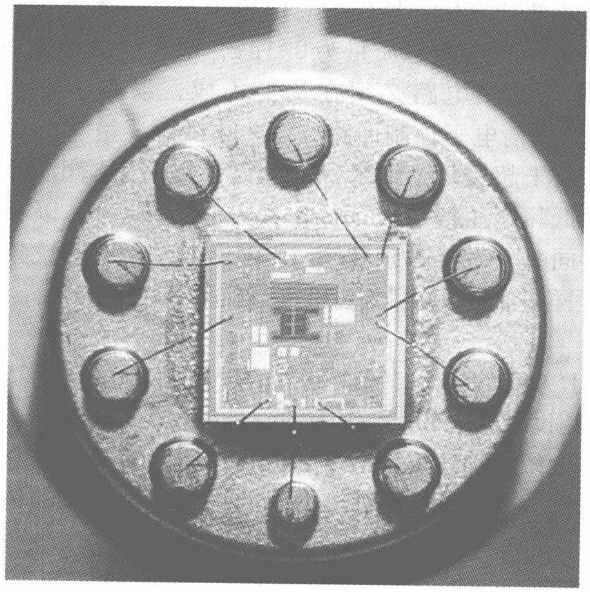


图 3-118 Analog Devices 公司的 ADXL-50 加速度计，包含一个表面微机械电容传感器（中心）、片上激励、自测试和信号处理电路

敏感元件是位于器件中央的类似于梳齿的多晶硅悬空结构，其主要的敏感轴位于器件平面内（*x*-*y* 平面）。而在体硅微加工中，敏感轴则往往垂直于管芯平面（*z* 轴）。ADXL 系列加速度计的多晶硅敏感元件只占总的器件面积的5%左右，主要由三组2μm 厚的多晶硅梳齿状电极组成（插图 3-11）。

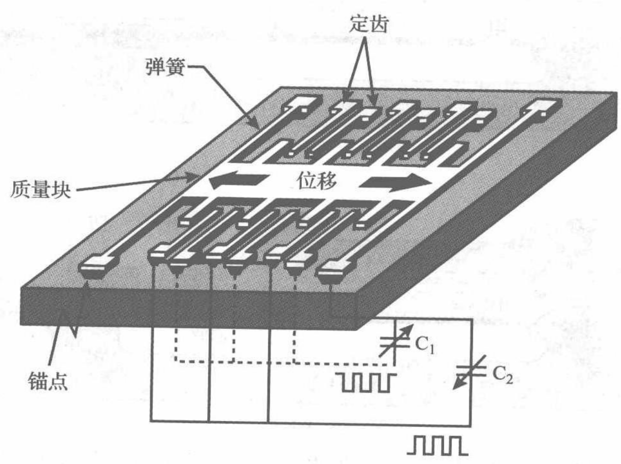


插图 3-11 Analog Devices 的 ADXL 系列表面微机械加速度计的基本的机械结构。靠弹簧悬挂的梳齿状板构成了惯性敏感质量。该质量的位移是通过测量相对于两组固定的指状电极的电容来确定的。

其中两组电极被固定到衬底上，而第三组则借助两条用作悬挂弹簧的多晶硅梁悬挂在距离表面 1μm 处，可动的敏感质量块通过第三组可动梳齿的往复结构与两组固定电极的梳齿交叉。在敏感轴上的加速度会引起对中心质量产生力的作用，然后造成可动梳齿发生位移，从而造成电容的部分变化。器件的总电容很小，一般在 100fF 的数量级上，对于 ADXL05（额定值为 ±5g），惯性敏感质量为 0.3μg，电容变化小至 100aF [Maluf, 2000]。这样小的电容变化，使得检测电路必须在片上集成，以减小寄生源的影响。工作时，ADXL 系列产品中都有力平衡电子控制回路，以防止敏感质量实际出现大的宏观运动，使得中心敏感元件的位移从未超过几个纳米，因此大大提高了输出的线性度。器件工作时，在极板上施加大幅值的低频电压信号（远低于其自谐振频率），以补偿外部加速度作用下加速度计的极板运动。同时，敏感激励频率（1MHz）远大于谐振频率，因此，它对电容极板不产生执行力。这样一来，只要敏感和执行信号不相互干扰，敏感和执行极板就可以采用同一块极板。

这一结构位于 ADXL－50 的核心，整个芯片的尺寸为 500μm×625μm，用作汽车气囊开启控制的传感器。该加速度计在 ±50*g* 范围内的测量精度为 5%。

图 3-119～图 3-121 介绍了加速度计的工艺流程，在传感器设计中，下方的 n^+ 通路将传感器结构与电路连接起来，取代了通常对热敏感的铝线。大多数的传感器工艺被插入 BIC-

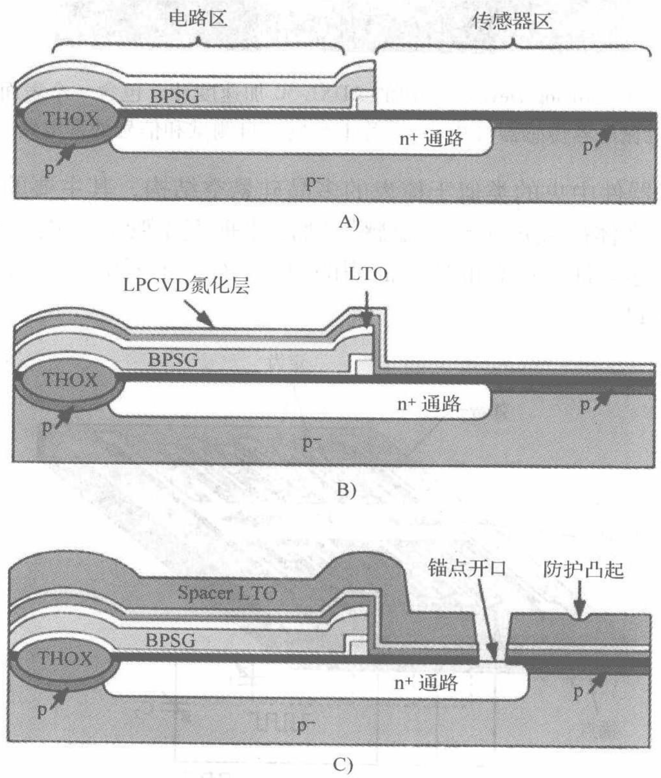


图 3-119 对 IC 芯片进行预处理，使之可用于制造多晶硅结构

A）传感器区域在电极 BPSG 后进行的平面化和深槽掩膜 B）无掩膜淀积薄二氧化硅和薄氮化硅层 C）用 LTO 间隔层制作的突起和锚点

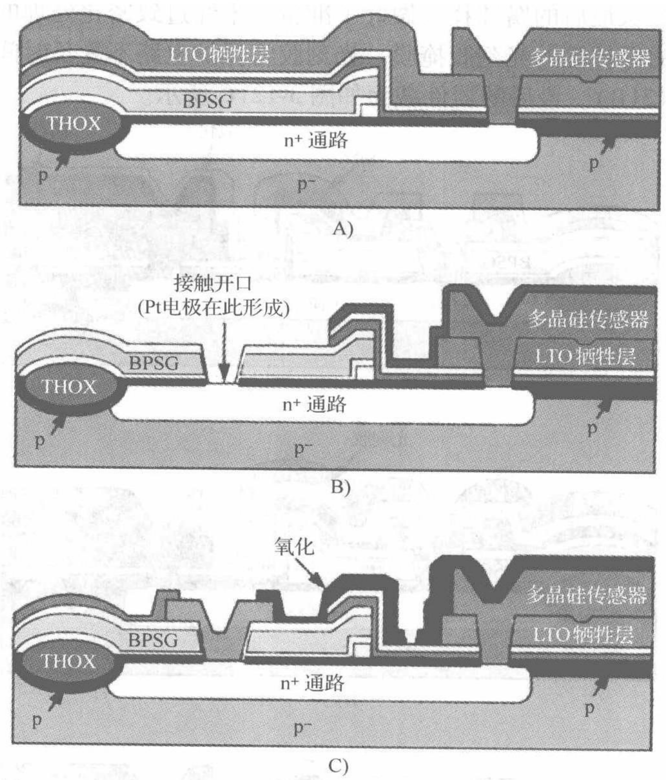


图 3-120 多晶硅淀积和 IC 金属化过程

A）完成多晶硅淀积、注入、退火和图形化后的截面图 B）从电路区除去电介质、电触点刻蚀掩膜和硅化铂后，传感器区的情况 C）金属化方法和等离子体氧化物钝化与图形化。

MOS 工艺流程中，在硼磷硅玻璃平坦化工艺后，制作出相应的隔离沟槽，从而在器件的中央划分出一片专门的传感器区域（图 3-119A）。随后，淀积一层薄氧化层，以对 n^+ 衬底连接区域进行钝化，之后再淀积一层薄的 LPCVD 氮化硅，作为最终的多晶硅腐蚀释放中的腐蚀停止层（图 3-119B）。牺牲层氧化物是 1.6μm 厚的低温氧化物（LTO），它淀积在整个器件上且经过致密化处理（图 3-119C）。在第一次的腐蚀中，在 LTO 层中形成缓慢腐蚀点，这些点位将在多晶硅传感器的下方形成凸点或者凹点。随后进行的腐蚀将在间隔层上切割出锚固区，以提供电气和机械接触区。

接下来，将淀积 2μm 厚的传感器多晶硅，对其进行注入、退火处理，并使之图形化（图 3-120A）。BICMOS 工艺相对较深的结使得多晶硅热退火以及短暂的电介质致密化处理，都不至于造成电路功能的下降。除去电路区的牺牲层氧化物以及 LPCVD 氮化硅和 LTO 层后，进行 IC 的金属化。在多晶硅传感器部分淀积低温的氧化物；在 IC 部分开出电接触的窗口，并淀积铂，形成硅化铂（图 3-120B）。在 IC 区域溅射可修调的薄膜材料、TiW 阻挡层以及 Al/Cu 互连金属，并完成图形化。电路区的钝化随后通过两步分离的淀积工艺实现。首先淀积和刻蚀出等离子氧化硅（图 3-120C），随后淀积等离子氮化硅（图 3-119A），与先前淀积的 LPCVD 一起形成密封层。该氮化硅可以在随后长时间的腐蚀释放中用作 HF 阻挡层。传感器区域留下的等离子氧化物则作为除去等离子氮化硅（图 3-121A）时的腐蚀停止材料。

以上工艺为传感器区域最后的腐蚀释放做好了准备。未经过致密化处理的电介质从传感器上去除后，涂敷最后的保护性的光刻胶掩膜。光刻胶将保护电路不受长时间的缓冲的氢氟酸氧化物的腐蚀（图 3-121B）。最后的器件截面如图 3-121C 所示。

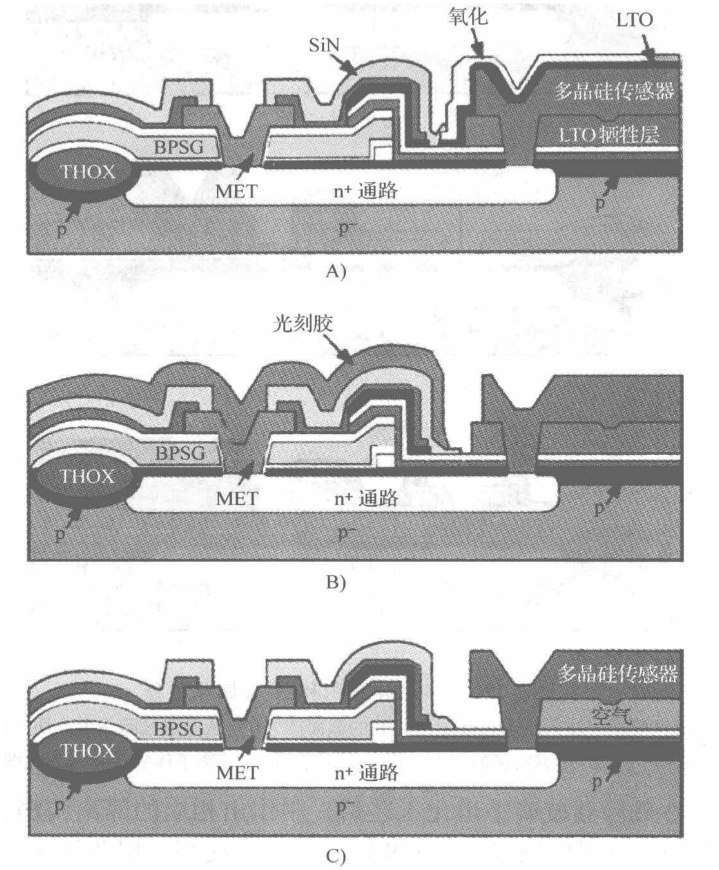


图 3-121 释放前的制备和释放工艺

A）等离子氮化硅淀积后的钝化与图形化 B）IC 的光刻胶保护 C）腐蚀释放后独立可动的多晶硅梁。

实例 2：TI 的微反射镜

TI 的微反射镜是 MEMS 的又一个成功例证，于 1986 年 10 月 7 日取得了美国专利，专利号 4615595。DMD 由 Larry J. Hornbeck 在 TI 公司发明，是超过 17 种投影仪品牌的核心部件，已经使得“星球大战”（Star War）和“玩具总动员 II”（Toy Story II）等电影进入了数字影院时代。由于这一令人大开眼界的工程开发方面的成就，TI 的 Hornbek 获得了第一项颁发给投影显示技术的艾美奖。

典型的 DMD 是在硅衬底上由二维的光开关元件构成的阵列，如图 3-122 所示。图3-123 所示为两个像素的原理图及其下方的硅片和电路。每个像素由铝质反射微镜以及位于中心部位的微柱支撑构成。微镜背面中心部位的微镜支柱固定到一个高度较低的铝金属轭片上。轭片悬空在硅衬底上方，通过柔性 L 形铰链（用专有的铝合金制成）与两根静止的支撑柱连接，从而固定到衬底上。图 3-124 所示为单个微反射镜的各种组成部件。通过向轭片和两个偏压电极中的某一个施加 24V 的电压，可以使微镜偏转 +10°或者 -10°。只有当微镜处于

+10°的偏转态时，从离轴方向向微镜发射的照明光才能被反射到投影透镜中，并形成亮点，或者说处于 ON 态。在平坦位置和 -10°的位置，该像素并不发光。在充分偏转的位置上，轭片的着地尖端与触地区域相接触，触地区被施加相同的偏压，以防止短路。一旦所施加的电压被去除后，作为弹簧的铝合金铰链可以将微镜恢复到它的最初位置。标准的 DMD 芯片在 5in/8in 宽的表面上集成了 442 000 个以上的开关微镜。微镜的开关是根据微阵列下方的静态随机存储器单元中所存储的记忆脉冲信号来进行的。微镜每秒可以独立完成 100 000 次翻转。通过多个反射镜或者让微镜在暗态和亮态之间快速翻转以形成灰度效果。让入射光穿

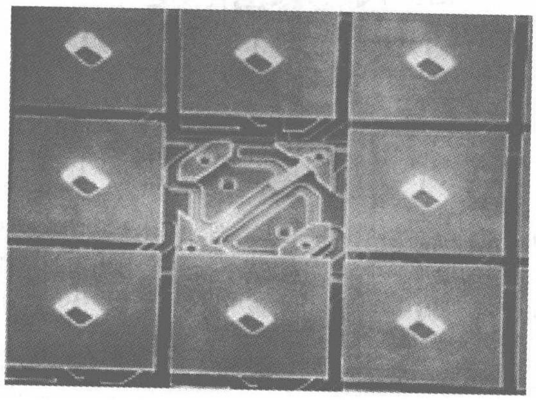


图 3-122 Texas Instruments DMD 像素阵列。一个像素已经被去除，以展示铝反射微镜下方的硅芯片

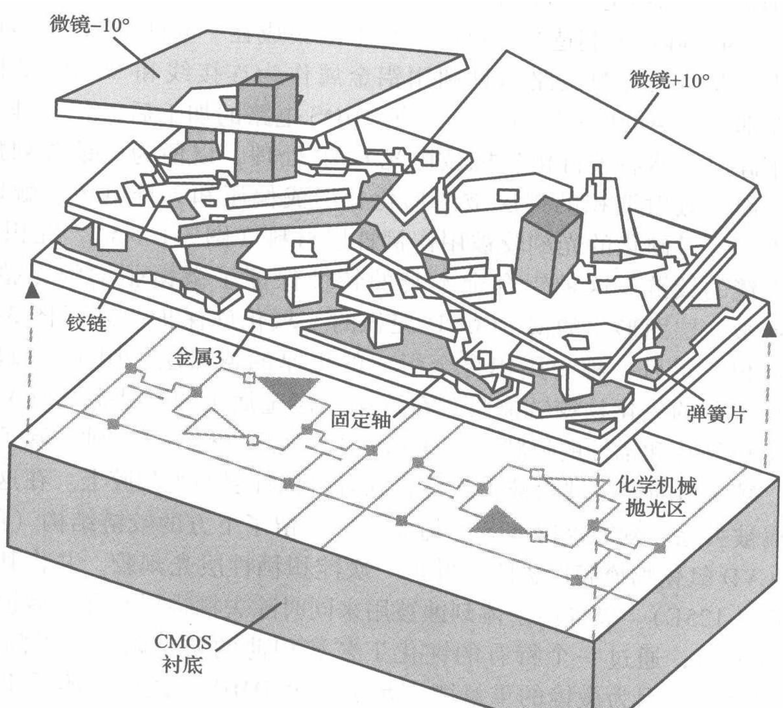


图 3-123 在 Texas Instruments 的 DMD 中的两个像素的示意图。为了清楚地描绘这些微镜，其镜面被处理为透明的。其中 +10°的微镜处在 ON 位置，而 -10°的微镜处在 OFF 位置。

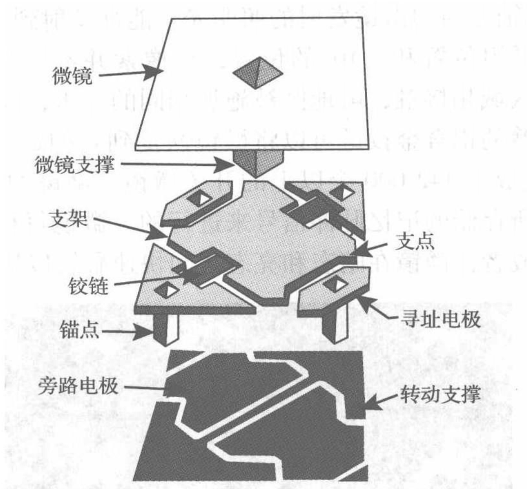


图 3-124 单个 DMD 像素的各种组成部件的示意图。基本结构由包括两个电极的底部铝层、包括由两个扭转铰链悬空的轭片的中间铝层以及一个起反射作用的顶部铝层所构成。在偏压电极上施加的静电电压使得轭片和微镜向着该电极偏转。一个像素的一侧尺寸约为 17μm

过旋转的被分为三个单色区（红、蓝、绿）的圆盘后，还可以形成彩色显示。显示时，生成各个单色的图像，然后控制其遮住光源显示时间段的长短。现在打印和显示技术也可以享受到数字信号的保真度和稳定性所带来的好处。

图 3-125 所示为在硅片上制造与 CMOS 寻址电路集成在一起的 DMD 的表面微加工工艺流程。因为器件下方存在有源电路而且利用铝金属作为连接线和 MEMS 结构，故所有的微加工工艺步骤都是在 400℃下进行的。完成 CMOS 电路的加工后，整个硅片上被淀积了一层厚的二氧化硅层，然后进行化学机械抛光 CMP 处理，以便为微镜阵列加工的启动提供一个平坦的表面。溅射淀积的铝层被图形化，形成偏压和寻址电极、触地盘和与下方的电路间的互连。经过硬化的光刻胶被用作牺牲层材料（图 3-125A）。淀积一种专用的铝合金，以形成微镜的铰链，这种铝合金本身的特性保证了微镜驱动的完整性。接下来，扭转铰链的区域被一层图形化的薄 PECVD 淀积的二氧化硅保护起来（图 3-125B）。在下一步工艺中，淀积一层另一种专用铝合金组成的更厚的覆盖层，用于形成轭片结构；这一新的铝层掩埋了薄的氧化物铰链掩膜。在这第二层金属上再次进行 PECVD 氧化物掩膜淀积，并让其形成轭片和锚柱的形状（图 3-125C）。随后进行干法刻蚀，除了氧化物铰链掩膜保留的部位，暴露出的铝区域均被去除，直到有机牺牲层的光刻胶上。在这些区域中，只有厚的轭片金属被去除，刻蚀停留在 SiO_2 掩膜上，保留了下方的铰链结构（图3-125D）。此后，将薄的 PECVD 氧化物掩膜层去除，并再一次淀积牺牲层光刻胶，并将其图形化，形成微镜的形状（图 3-125E）。氧等离子体刻蚀被用来同时除去牺牲层和释放微镜（图3-125F）。最后，在完成释放后，通过一个特有的钝化工艺淀积薄的防粘附层，以防止轭片尖部和着地盘之间出现粘附。因为微镜的重量微不足道，该 DMD 微镜可以耐受 1500g 的机械冲击。对铰链金属的优化和制造流程已经保证了平均无故障时间（*MTBF*）达到了 100000h 以上。

与之抗衡的技术，是由 Gregory Um 发明的“执行微镜阵列（Actuated Mirror Array,

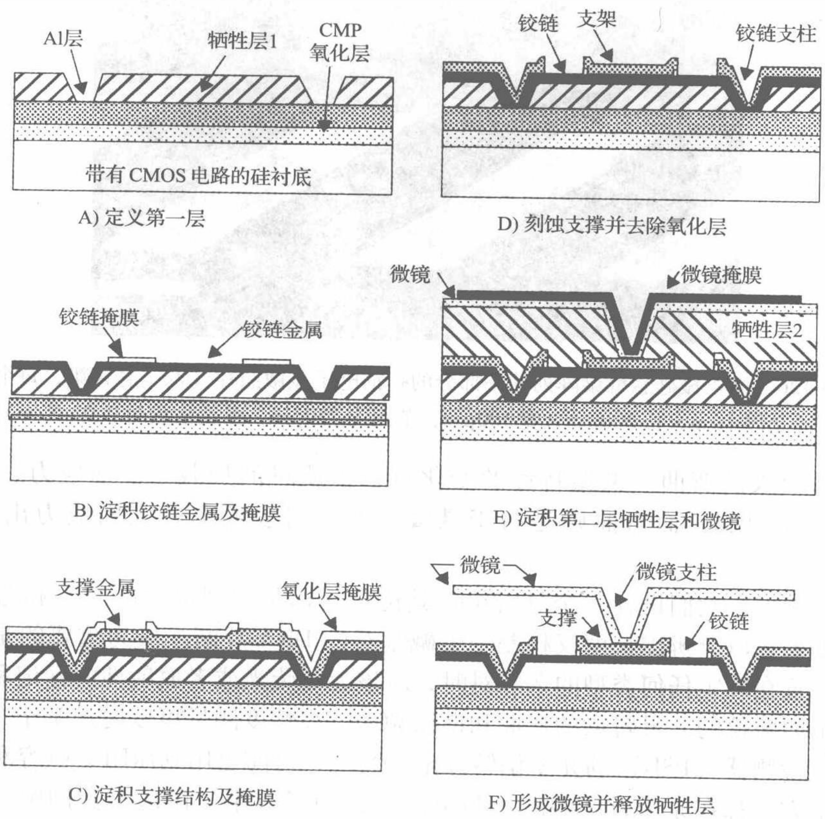


图 3-125 Texas Instruments 公司 DMD 的制造工艺。步骤 A 到 F 的说明文字见正文

简称 AMA，现在已成为 Daewoo 公司的 TMA）”，它也采用 MEMS 技术。与 DMD 不同，TMA 是利用压电材料制造的，为了实现高分辨率，它的大阵列尺寸和相应较高的成本仍然存在一些问题。但它能实现的亮度比任何其他投影仪高 15%。在美国 University of Wisconsin，以前用于“基因表达分析”的阵列通常是利用光刻的掩膜加工而成，而现在正在被用于投影显示的 DMD 所取代，以实现包含了接近 500 000 个图形的“虚拟掩膜”。

实例 3：用于无标记测量的基于 SOI 的高灵敏度压阻悬臂梁设计

微机械单晶硅悬臂梁可以用于对粘滞性［Oden 等，1996］、压力、密度、流速、温度等物理参数进行实时原位的测量，如图 3-126 所示。此外，水银蒸汽［Thundat 等，1997］、潮气、挥发性的硫醇、DNA 杂交［Thundat 等，1995］、DNA 单核苷（SNP）失配鉴别［Hansen 等，2001］、蛋白质构象变化［Moulin，2000］和抗体-抗原结合等，也可利用悬臂梁进行监测［Thundat 等，2001］。对于化学和生化传感器而言，微悬臂梁的表面必须涂敷具备特定敏感性的涂层，这种涂敷可以通过自组装的烷烃硫醇或者有机金属薄膜、分子受体的直接共价性粘附或者浸渍涂敷等方法来完成。

基于悬臂梁的传感测量可以通过测量其谐振响应特性的变化来实现，包括测量频率、相位、幅值和 Q 值。另外也可测量涂敷由相对表面上具有不同化学性质的薄微悬臂梁上

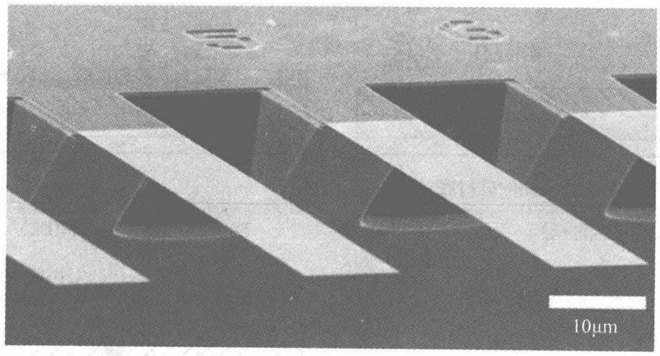


图 3-126 微机械硅悬臂梁阵列的一部分的扫描电子显微照片（八个悬臂梁，每个的尺寸是厚 1μm × 长 500μm × 宽 100μm，节距为 250μm，弹簧常数为 0.02 N/m）。

吸附的分子所引入的弯曲。谐振特性的变化可以由质量的加载、表面应力、阻尼或者这些变量的组合所引起，而弯曲则是由于悬臂梁的相对表面上的表面应力出现差异而导致的。

在这个实例中，我们设计一个悬臂梁，其优化目标是实现最大的质量和弯曲应力灵敏度，其灵敏度要足以分辨出长度仅相差一个碱基对的 DNA 片断。极为重要的是，传感器和相应的计量装置在确定任何类型的亲和对时，应该无需荧光或者放射性的标记和检测，而且它应该是简单而廉价的。悬臂梁的弯曲和谐振频率的高精度测量可以通过基于二极管激光和线性位置灵敏检测器（PSD）的光学偏转计量来实现，目前也用到压阻、电容和压电测量方法，以上测量方法都在原子力显微镜（AFM）中得到了应用。在这个实例中，我们希望实现一个集成化的用于测量位置的压敏电阻，因为这种方法的成本更低，且能实现便携化 [Harley 和 Kenny，1999]。

如插图 3-12 所示，采用一根具有矩形截面的均匀的梁，该梁一端固定，另一端发生偏转，该梁受到长度方向上的应力作用，该应力在中心线以下是压缩性的，而在中心线以上则是拉伸性的。该梁的等效弹簧常数是

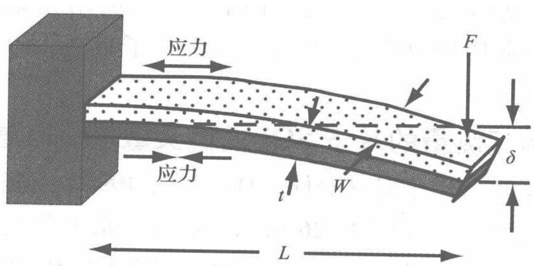


插图 3-12 发生挠曲的均匀悬臂梁中的应力

$$k = \frac{EWt^3}{4L^3} \tag{3-68}$$

式中，E 是弹性模量，W、t 和 L 分别是梁的宽度、厚度和长度。W、t 和 L 的有代表性的量值分别是 20μm、0.6μm 和 100μm，相应的 K 值为 0.1N/m。

弹簧-质量系统的谐振系统的自谐振频率 f_0 为

$$f_0 = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{m}} \tag{3-69}$$

其中，k 是弹簧常数，m 为质量。

梁的等效质量 $m = nm_b$有关，其中，梁的质量为 m_b，n 是几何参数，对于矩形条而言，该参数是 0.24［Chen 等，1995］。假设可以忽略弹簧常数的变化，而且梁受到均匀分布的质量的加载，则式（3-69）还描述了悬臂梁与质量间的关系，在这种情况下，为等效的质量微悬臂梁外加所吸附物体的质量。在悬臂梁的末端添加一个分立的质量 m_d，可以确定悬臂梁－吸附物系统的总的等效质量 m_T为 $m_T = m + m_d$。于是，将式（3-68）带入式（3-69）可以求出关于谐振频率的表达式：

$$f_0 = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{EWt^3}{4m_T L^3}} = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{EWt^3}{4L^3(m_d + 0.24WtL\rho)}} \tag{3-70}$$

式中，ρ 是悬臂梁的密度。为了将悬臂梁传感器的质量灵敏度（定义为 $S_m = \lim 1/f\Delta f/\Delta m = 1/f\mathrm{d}f/\mathrm{d}m$，$\Delta m$ 和 $\mathrm{d}m$ 对器件的有效面积归一化）与其他重量敏感器件（见表 3-32）进行比较，我们将式（3-70）对质量求导，并除以工作频率。对于末端加载的悬臂梁（质量只容许堆积在梁的自由端的很小的面积上），则可得：

$$S_m = \frac{-\xi}{2\rho(\xi t_d + 0.24t)} \tag{3-71}$$

式中，ξ 和 t_d是淀积的质量的面积覆盖比例和厚度。负号表示频率随着质量的逐渐堆积而下降。对于质量加载是在悬臂梁表面均匀分布的情况，S_m为

$$S_m = \frac{1}{\rho t} \tag{3-72}$$

式中的正号表明随着质量的增加，谐振频率将上升，这对应着梁的截面厚度的增加。

表 3-32 还列出了假定可检测出的最小频率变化与工作频率之比为 $\Delta f/f = 2\times10^{-7}$的前提下，由式（3-72）所得出的可检测的最小质量密度（minimum detectable mass density，MDMD）：

$$\Delta m_{min} = \frac{1}{S_m}\frac{\Delta f_{min}}{f} \tag{3-73}$$

式中，Δm_{min}和 Δf_{min}分别是可以检测出的最小质量密度和最小频率变化。

表 3-32　声器件对重量的灵敏度

器件类型	谐振频率 f_0/MHz	S_m的变化关系	S_m/（cm^2/g）	MDMS/（ng/cm^2）
分布加载的微悬臂梁	5 ~ 0.02	$S_m \sim 1/\rho t$	10 000	0.02
末端加载的微悬臂梁	5 ~ 0.02	$S_m \sim 1/2\rho t$	5 000	0.04
SAW	112	$S_m \sim 1/\rho\lambda$	151	1.2
石英微天平	6	$S_m \sim 1/\rho t$	14	10
声学平板模器件	104	$S_m \sim 1/\rho t$	65	1.0
挠性的平板波（FPW）	2.6	$S_m \sim 1/\rho t$	951	0.4

对于末端加载的器件而言，可以计算出一个 MDMD 为 0.04ng/cm²，对于分布式的器件而言，为 0.02 ng/cm²。参照表 3-32，从原理上来看，悬臂梁是最敏感的器件，具有最低的检测灵敏极限。悬臂梁的性能要比重量传感器（Flexural Plate Wave Device，FPW）高出约一个数量级。从表 3-32 可以看出，在质量敏感方面，质量均匀加载的悬臂梁是首选方案。从式（3-71）和式（3-72）可以看出，尽可能地降低悬臂梁的密度 ρ 和厚度 t，则会带来更高的灵敏度和精度。有报道指出，使用光学检测方法可以实现低至 0.7pg 的质量灵敏度［Thundat 等，1995］。

以上设计是采用处于谐振模式的梁。现在，来考虑测量不同表面间的应力差所引起的弯曲时应该遵循的设计规则，这对流体中的测量更为重要，在此应用中，将悬臂梁浸没入水中，其阻尼效应会使得谐振响应的幅值减小到比在空气中的情形大约低一个数量级，而弯曲响应特性则不受水的存在与否的影响。此外，Thundat 等人宣称，基于吸附物质引入应力的传感器，其灵敏度要比基于频率变化的传感器高出三个数量级［Thundat 等，2001］。在实践中，通过光学偏转方法，可以测量到约 10^{-4}N/m 的表面应力［O'Shea 等，1996］。这里，我们希望采用更为简单的压阻式测量方法，当然要以牺牲分辨率为代价。因此，目标转为设计悬臂梁和压敏电阻，使其灵敏度能保持在光学方法能达到的水平之上。

要对由应力差所导致的弯曲程度进行分析，首先来研究 Stoney 公式。在 1905 年，Stoney 在吸收引入的表面应力和薄衬底的曲率半径之间的关系。当衬底为一条薄的悬臂梁时，Stoney 公式为，

$$\frac{1}{R}=\frac{6(1-\nu)}{Et^2}\sigma \tag{3-74}$$

式中，R 对应于悬臂梁的曲率半径，t 为其厚度，σ 是差分表面应力（$\sigma_1-\sigma_2$，即上表面与下表面的表面应力之差，单位是 N/m），ν 和 E 分别是衬底的泊松比和弹性氏模量［可参见关于薄圆盘的弯曲的式（3-54）］。

从几何的角度来看，曲率半径与悬臂梁的自由端的位移 δ 及其长度 L 有关，关系为 $1/R=2\delta/L^2$，与式（3-74）结合起来，可以导出悬臂梁与差分表面应力之间的关系：

$$\delta=\frac{3L^2(1-\nu)}{Et^2}(\sigma_1-\sigma_2) \tag{3-75}$$

从此式可以看出，对于差分表面应力恒定的情形，为了最大限度地提高挠度，希望减小 t 和 E，提高 L 和降低 ν。为了最大限度地提高灵敏度，压敏电阻应该放置在应力最大的区域。梁的应力在中心线上为零，而随着离开中心线的距离而线性增加，所以，离悬臂梁的根部距离越近，应力就越大，这样一来，最高的灵敏度将通过放置在悬臂梁接近根部的表面上的压敏电阻获得。在该点的应力可以通过式（3-76）计算出来：

$$\sigma_{\min}=\frac{6L}{Wt^2}F=\frac{3Et}{2L^2}\delta \tag{3-76}$$

式中，F 是所施加的力（即 $k\delta$）［也可参考关于板的弯曲的表达式（3-32）］。

相应的电阻比的变化可以由压阻关系得到：

$$\frac{\Delta R}{R}=\pi_1\sigma_{\max}=\beta\frac{6L\pi_1}{Wt^2}F=\beta\frac{3Et\pi_1}{2L^2}\delta \tag{3-77}$$

式中，π_1是在工作温度下和给定的掺杂条件下硅的纵向压阻系数。

悬臂梁的方向沿着硅材料的<110>晶轴，该轴向上压阻系数 π_1最大（见表3-5）[Tortonese等，1991；Tortonese等，1993]。系数β是0~1的修正因子，用于反映如下的事实：电阻层并不局限于悬臂梁的表面，而是有一定的深度。其量值取决于硅的掺杂浓度随着深度的变化曲线以及梁的厚度。掺杂深度是由注入和随后进行的热处理的工艺参数所决定的。加工出的电阻应该分布在浅表部位，这样电流可以在尽可能接近悬臂梁表面的区域流动。在极端情形下，均匀掺杂的悬臂梁将不会表现出压阻效应，因为上下表面上符号相反的应力将会让电阻值发生量值相等而符号相反的变化。将式（3-75）带入式（3-77），我们就可以得到电阻变化比与表面应力间的关系：

$$\frac{\Delta R}{R}=\beta\frac{3\pi_1(1-\nu)}{t}(\sigma_1-\sigma_2) \tag{3-78}$$

因此，对悬臂梁的减薄就成为获得最高电阻变化的主要方法。采用压阻悬臂梁方法时，减小器件的总尺寸（W，L 和 t）有助于形成更为密集的阵列，而且这种方法更为简单，因为要减小它们的总尺寸要比减小其他采用光学检测技术的器件的尺寸更容易实现，这主要是因为它们的表面面积不受激光光斑尺寸（一般约30μm）的限制。

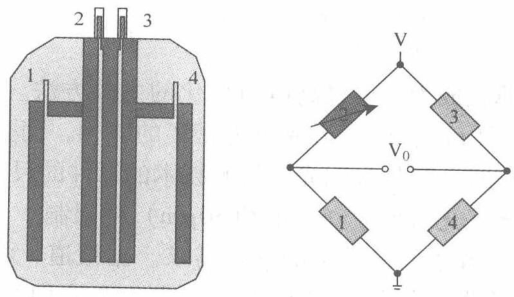
我们现在来讨论基准悬臂梁的设计中的各种需求。据报道，将悬臂梁浸没入液体中会造成两种长期漂移现象。首先，热效应（特别是当在一个表面淀积金层而形成一个敏感的双金属片时）会在几个小时的时间内缓慢地发生；其次，另一个缓慢的效应，需要10个小时才能稳定，似乎与表面吸附物质的缓慢重排有关[Moulin，2000]。两种漂移现象都意味着，差分式的测量是可行的，可以从相邻的悬臂梁上提取出数据，并消除其他的共模漂移现象，如低频振动等。Fritz等人的研究结果表明，可以检测出两个DNA序列间的单个失配[Fritz等，2000]。从上面的描述还可以知道，用所需要的化学涂层来预处理这对悬臂梁而不淀积金属，也是一种很好的方法。这可以减小温度效应，并减小传感器的质量。

于是，问题归结到如何制造出尽可能薄的悬臂梁阵列，这些梁的表面只在接近根部的表面上进行很浅的掺杂，以使式（3-77）中的β尽可能地接近1。为了抑制上述的背景漂移和共模振动，需要采用具有内置参考悬臂梁的对称的单臂电桥设计。在制造大规模成对悬臂梁构成的阵列时，希望它们都尽可能完全相同，此外，如果可能的话，化学涂层应该直接淀积到梁上，而不是淀积到一层已经淀积的金属上。

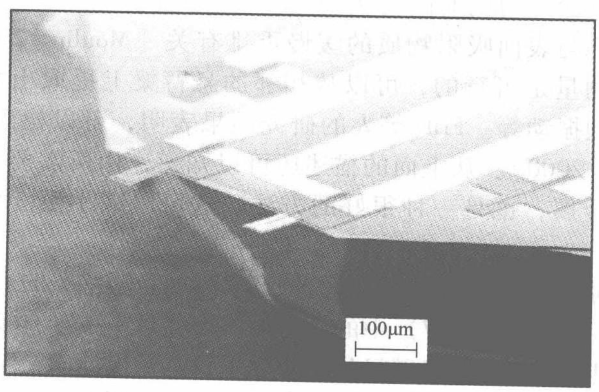
这里提出的设计融入了来自于全球各个研究小组的特色，首先是压敏电阻的掺杂区的深度，对于非常薄的梁，要把掺杂区局限在梁的表面是很困难的。因为掺杂杂质的激活要通过退火来实现，因此杂质的扩散无法避免。

其次，为了最大限度提高β，我们可以采用Harley等人的做法，他们制作出厚度小于1000 Å的悬臂梁，而其长度范围是10~350μm，宽度范围是2~44μm[Harley和Kenny，1999]。深度的降低已经超出了常规注入的能力，该团队利用气相外延生长方法淀积出硼掺杂层。硼原子在外延过程中引入晶格中，因此无需进行激活退火。另外，由于不存在因存在损伤而使得迁移率增强的问题，故器件可以耐受一些高温工艺。他们的制造工艺最初是在10W·cm p型SIMOX SOI圆片的外延硅层上生长并除去一层2000 Å的热氧化硅，接下来是将硅层减薄至800 Å。在外延反应腔中进行30s的HCl清洗，又去除了另外

的100 Å硅，此后在整个圆片表面生长300 Å的$4 \times 10^{19} cm^{-3}$的硼掺杂硅。硼掺杂层确定了电阻的厚度。在最后的几步工艺中对体硅衬底进行腐蚀时，中间的氧化层被用作腐蚀停止层。在早阶段的一步工艺中，悬臂梁被图形化后，经受等离子刻蚀。在$1 \times 10^{15} cm^{-2}$、30keV的条件下进行硼注入后，再在700℃、3h退火过程中生长200Å的钝化热氧化硅，从而形成硼掺杂接触区。为了连接压敏电阻，淀积铝，并在组成气体气氛中在400℃下退火1h。接下来，在圆片的背面溅射释放用的掩膜，并利用Bosch的DRIE工艺释放悬臂梁。DRIE停止在埋氧层，后者则利用一种6∶1缓冲的氧化物腐蚀剂（BOE）予以去除。为了实现一个基准探针，可以参考Thaysen等人的文献（2000），他们作出了如图3-127所示的热对称的单臂电桥。



A)



B)

图 3-127

A）热平衡的单臂电桥 B）悬臂梁对的SEM

参考文献

[1] Abe, T., and Matlock, J.H. (1990) "Wafer Bonding Technique for Silicon-on-Insulator Technology," *Solid State Technol.* November, pp. 39–40.

[2] Abe, T., Messner, W.C., and Reed, M.L. (1995) "Effective Methods to Prevent Stiction during Post-Release-Etch Processing," in *Proceedings: IEEE Micro Electro Mechanical Systems (MEMS '95)*, Amsterdam, Netherlands, pp. 94–99.

[3] Abe, T., and Reed, M.L. (1996) "Low Strain Sputtered Polysilicon for Micromechanical Structures," in *Ninth Annual International Workshop on Micro Electro Mechanical Systems*, San Diego, pp. 258–62.

[4] Abu-Zeid, M.M., Kendall, D.L., Guel, G.R., and Galeazzi, R. (1984) "Corner Undercutting in Anisotropically Etched Isolation Contours," *J. Electrochem. Soc.* 131, pp. 2138–42.
[5] Abu-Zeid, M.M., Kendall, D.L., Guel, G.R., and Galeazzi, R. (1985) "Abstract 275," *JECS*, Toronto, Canada, p. 400.
[6] Acosta, R.E., Ahn, C., Babich, I.V., Cooper, E.I., Cotte, J.M., Horkans, W.J., Jahnes, C., Krongelb, S., Kwietniak, K.T., Labianca, N.C., O'Sullivan, E.J.M., Pomerene, A.T., Rath, D.L., Romankiw, L.T., and Tornello, J.A. (1995) "Integrated Variable Reluctance Magnetic Mini-Motor," *J. Electrochem. Soc.* 95-2, pp. 494–95.
[7] Adams, A.C. (1988) "Dielectric and Polysilicon Film Deposition," in *VLSI Technology*, Sze, S.M. ed., McGraw-Hill, New York.
[8] Ahn, C.H., Kim, Y.J., and Allen, M.G. (1993) "A Planar Variable Reluctance Magnetic Micromotor with a Fully Integrated Stator and Wrapped Coils," in *Proceedings: IEEE Micro Electro Mechanical Systems (MEMS '93)*, Fort Lauderdale, pp. 1–6.
[9] Alavi, M., Buttgenbach, S., Schumacher, A., and Wagner, H.J. (1991) "Laser Machining of Silicon for Fabrication of New Microstructures," in *6th International Conference on Solid-State Sensors and Actuators (Transducers '91)*, San Francisco, pp. 512–15.
[10] Alavi, M., Buttgenbach, S., Schumacher, A., and Wagner, H.J. (1992) "Fabrication of Microchannels by Laser Machining and Anisotropic Etching of Silicon," *Sensor. Actuator. A*, **A32**, pp. 299–302.
[11] Allen, D.M. (1986) *The Principles and Practice of Photochemical Machining and Photoetching*, Adam Hilger, Bristol and Boston.
[12] Allen, M.G., Mehregany, M., Howe, R.T., and Senturia, S.D. (1987) "Microfabricated Structures for the In Situ Measurement of Residual Stress, Young's Modulus and Ultimate Strain of Thin Films," *Appl. Phys. Lett.* **51**, pp. 241–43.
[13] Alley, R.L., Cuan, G.J., Howe, R.T., and Komvopoulos, K. (1988) "The Effect of Release Etch Processing on Surface Microstructure Stiction," in *Technical Digest: 1988 Solid State Sensor and Actuator Workshop*, Hilton Head Island, SC, pp. 202–7.
[14] Alley, R.L., Howe, R.T., and Komvopoulos, K. (1992) "The Effect of Release-Etch Processing on Surface Microstructure Stiction," in *Technical Digest: 1992 Solid State Sensor and Actuator Workshop*, Hilton Head Island, SC, pp. 202–7.
[15] Alley, R.L., Mai, P., Komvopoulos, K., and Howe, R.T. (1993) "Surface Roughness Modifications of Interfacial Contacts in Polysilicon Microstructures," in *7th International Conference on Solid-State Sensors and Actuators (Transducers '93)*, Yokohama, pp. 288–91.
[16] Allongue, P., Costa-Kieling, V., and Gerischer, H. (1993) "Etching of Silicon in NaOH Solutions," parts 1 and 2," *J. Electrochem. Soc* **140**, pp. 1009–18 and 1018–26.
[17] Ammar, E.S., and Rodgers, T.J. (1980) "UMOS Transistors on (110) Silicon," *IEEE Trans. Electron Devices* **ED-27**, pp. 907–14.
[18] "Analog Devices Combine Micromachining with BICMOS," (1991) *Semicond. Int.* **14**, p. 17.
[19] Anderson, R.C., Muller, R.S., and Tobias, C.W. (1994) "Porous Polycrystalline Silicon: A New Material for MEMS," *J. Microelectromech. Syst.* **3**, pp. 10–18.
[20] Archer, V.D. (1982) "Methods for Defect Evaluation of Thin <100> Oriented Silicon in Epitaxial Layers Using a Wet Chemical Etch," *J. Electrochem. Soc.* **129**, pp. 2074–76.
[21] Arita, Y., and Sunohara, Y. (1977) "Formation and Properties of Porous Silicon Film," *J. Electrochem. Soc.* **124**, pp. 285–95.
[22] Asano, M., Cho, T., and Muraoko, H. (1976) "Applications of Choline in Semiconductor Technology," *Electrochem. Soc. Extend. Abstr.* **354**, pp. 911–13.
[23] Barret, S., Gaspard, F., Herino, R., Ligeon, M., Muller, F., and Rong, I. (1992) "Porous Silicon as a Material in Microsensor Technology," *Sensor. Actuator. A* **33**, pp. 19–24.
[24] Bartek, M., Gennissen, P.T.J., French, P.J., and Wolffenbuttel, R.F. (1995) "Confined Selective Epitaxial Growth: Potential for Smart Silicon Sensor Fabrication," in *8th International Conference on Solid-State Sensors and Actuators (Transducers '95)*, Stockholm, June, pp. 91–94.
[25] Barth, P. (1984) "Si in Biomedical Applications," *Micro-Electron. Photonic. Mater. Sensor. Technol.*

[26] Barth, P.W. (1990) "Silicon Fusion Bonding for Fabrication of Sensors, Actuators and Microstructures," *Sensor. Actuator. A* **A23**, pp. 919–26.

[27] Barth, P.W., Shlichta, P.J., and Angel, J.B. (1985) "Deep Narrow Vertical-Walled Shafts in <110> Silicon," in *3rd International Conference on Solid-State Sensors and Actuators*, Philadelphia, pp. 371–73.

[28] Bashir, R., Neudeck, G.W., Yen, H., Kvam, E.P., and Denton, J.P. (1995) "Characterization of Sidewall Defects in Selective Epitaxial Growth of Silicon," *J. Vac. Sci. Technol.* **11**, pp. 923–28.

[29] Bassous, E., and Liu, C.-Y. (1978) "Polycrystalline Silicon Etching with Tetramethylammonium Hydroxide," U.S. Patent 4,113,551.

[30] Bassous, E., Taub, H.H., and Kuhn, L. (1977) "Ink Jet Printing Nozzle Arrays Etched in Silicon," *Appl. Phys. Lett.* **31**, pp. 135–37.

[31] Baum, T., and Schiffrin, D.J. (1997) "AFM Study of Surface Finish Improvement by Ultrasound in the Anisotropic Etching of Si <100> in KOH for Micromachining Applications," *J. Micromech. Microeng.* **7**, pp. 338–42.

[32] Bean, K. (1978) "Anisotropic Etching of Silicon," *IEEE Trans. Electron Devices* **ED-25**, pp. 1185–93.

[33] Bean, K.E., and Runyan, W.R. (1977) "Dielectric Isolation: Comprehensive, Current and Future," *J. Electrochem. Soc.* **124**, pp. 5C–12C.

[34] Bean, K.E., Yeakley, R.L., and Powell, T.K. (1974) "Orientation Dependent Etching and Deposition of Silicon," *J. Electrochem. Soc.* **121**, p. 87C.

[35] Benitez, M.A., Esteve, J., Benrakkad, M.S., Morante, J.R., Samitier, J., and Schweitz, J.Å. (1995) "Stress Profile Characterization and Test Structures Analysis of Single and Double Ion Implanted LPCVD Polycrystalline Silicon," in *8th International Conference on Solid-State Sensors and Actuators (Transducers '95)*, Stockholm, pp. 88–91.

[36] Bennema, P. (1984) "Spiral Growth and Surface Roughening: Developments since Burton, Cabrera, and Frank," *J. Cryst. Growth* **69**, pp. 182–97.

[37] Berre, M.L., Kleinmann, P., Semmache, B., Barbier, D., and Pinard, P. (1996) "Electrical and Piezoresistive Characterization of Boron-Doped LPCVD Polycrystalline Silicon under Rapid Thermal Annealing." Sensors and Actuators A-Physical 54, pp. 700–703. In *Smart Electronics and MEMS: Proceedings of the Smart Structures and Materials 1996 Meeting*, Varadan, V.K., and McWhorter, P.J., eds., San Diego, vol. 2722.

[38] Biebl, M., Mulhern, G.T., and Howe, R.T. (1995a) "In Situ Phosphorous-Doped Polysilicon for Integrated MEMS," in *International Conference on Solid-State Sensors and Actuators (Transducers '95)*, Stockholm pp. 198–201.

[39] Biebl, M., Brandl, G., and Howe, R.T. (1995b) "Young's Modulus of In Situ Phosphorous-Doped Polysilicon," in *8th International Conference on Solid-State Sensors and Actuators (Transducers '95)*, Stockholm, pp. 80-3.

[40] Bogenschutz, A.F., Locherer, K.-H., Mussinger, W., and Krusemark, W. (1967) "Chemical Etching of Semiconductors in HNO3-HF-CH3COOH," *J. Electrochem. Soc.* **114**, pp. 970–73.

[41] Bogh, A. (1971) "Ethylene Diamine-Pyrocatechol-Water Mixture Shows Etching Anomaly in Boron-Doped Silicon," *J. Electrochem. Soc.* **118**, pp. 401–2.

[42] Bohm, M. (1988) "Advances in Amorphous Silicon Based Thin Film Microelectronics," *Solid State Technol.* **31**, September 1988, pp. 125–31.

[43] Boivin, L.P. (1974) "Thin Film Laser-to Fiber Coupler," *Appl. Opt.* **13**, pp. 391–95.

[44] Bomchil, G., Herino, R., and Barla, K. (1986) "Formation and Oxidation of Porous Silicon for Silicon on Insulator Technologies," in *Energy Beam-Solid Interactions and Transient Thermal Processes*, Nguyen, V.T., and Cullis, A., eds., Les Ulis: Les Editions de Physique, p. 463.

[45] Bonifield, T., Hewes, K., Merritt, B., Robinson, R., Fisher, S., and Maisch, D. (1993) "Extended Run Evaluation of TEOS/Ozone BPSG Deposition," *Semicond. Int.* July, pp. 200–4.

[46] Brantley, W.A. (1973) "Calculated Elastic Constants for Stress Problems Associated with Semiconductor Devices," *J. Appl. Phys.* **44**, pp. 534–35.

[47] Bressers, P.M.M.C., Kelly, J.J., Gardeniers, E.J.G., and Elwenspoek, M. (1996) "Surface Morphology of p-Type (100) Silicon Etched in Aqueous Alkaline Solution," *J. Electrochem. Soc.* **143**, pp. 1744–50.

[48] Britland, S., Moores, G.R., Clark, P., and Connolly, P. (1990) "Patterning and Cell Adhesion and Movement on Artificial Substrate: A Simple Method," *J. Anat.* **170**, pp. 235–36.
[49] Brodie, I., Gurnick, H.R., Holland, C.E., and Moessner, H.A. (1990) "Method for Providing Polyimide Spacers in a Field Emission Panel Display," U.S. Patent 4,923,421.
[50] Brodie, I., and Muray, J.J. (1982) *The Physics of Microfabrication*, Plenum Press, New York.
[51] Bromley, E.I., Randall, J.N., Flanders, D.C., and Mountain, R.W. (1983) "A Technique for the Determination of Stress in Thin Films," *J. Vac. Sci. Technol.* **B1**, pp. 1364–66.
[52] Bruno, G., Capezzuto, P., and Madan, A. eds. (1995) *Plasma Deposition of Amorphous Silicon-Based Materials*, Academic Press, Boston.
[53] Bryzek, J., Petersen, K., Mallon, J.R., Christel, L., and Pourahmadi, F. (1990) *Silicon Sensors and Microstructures*, Novasensor, Fremont, CA.
[54] Burgett, S.R., Pister, K.S., and Fearing, R.S. (1992) "Three-Dimensional Structures Made with Microfabricated Hinges," in *ASME 1992, Micromechanical Sensors, Actuators, and Systems*, Anaheim, CA, pp. 1–11.
[55] Burggraaf, P. (1991) "Epi's Leading Edge," *Semicond. Int.*, June pp. 67–71.
[56] Buser, R.A., and de Rooij, N.F. (1988) "Monolithishes Kraftsensorfeld," *VDI-Berichte* Nr. 677.
[57] Bushan, B. ed. (1995) *Handbook of Micro/Nanotribology*, CRC Press, Boca Raton.
[58] Bushan, B. (1996) "Nanotribology and Nanomechanics of MEMS Devices," in *Proceedings: IEEE Ninth Annual International Workshop on Micro Electro Mechanical Systems*, San Diego, pp. 91–98.
[59] Buttgenbach, S. (1991) *Mikromechanik*, Teubner Studienbucher, Stuttgart.
[60] Cahill, S.S., Chu, W., and Ikeda, K. (1993) "High Aspect Ratio Isolated Structures in Single Crystal Silicon," in *7th International Conference on Solid-State Sensors and Actuators (Transducers '93)*, Yokohama, pp. 250–53.
[61] Callister, D.W. (1985) *Materials Science and Engineering*, Wiley, New York.
[62] Campbell, D.S. (1970) "Mechanical Properties of Thin Films," in *Handbook of Thin Film Technology*, Maissel, L.I., and Glang, R., eds., McGraw-Hill, New York.
[63] Canham, L.T. (1990) "Silicon Quantum Wire Array Fabrication by Electrochemical and Chemical Dissolution of Wafers," *Appl. Phys. Lett.* **57**, pp. 1046–50.
[64] Chang, S., Eaton, W., Fulmer, J., Gonzalez, C., Underwood, B., Wong, J., and Smith, R.L. (1991) "Micromechanical Structures in Amorphous Silicon," in *6th International Conference on Solid-State Sensors and Actuators (Transducers '91)*, San Francisco, pp. 751–54.
[65] Chen, G.Y., Thundat, T., Wachter, E.A., and Warmack, R.J. (1995) "Adsorption-Induced Surface Stress and Its Effects on Resonance Frequency of Cantilevers," *J. Appl. Phys.* **77**, pp. 3618–22.
[66] Chen, L.-Y., and MacDonald, N.C. (1991) "A Selective CVD Tungsten Process for Micromotors," in *6th International Conference on Solid-State Sensors and Actuators (Transducers '91)*, San Francisco, pp. 739–42.
[67] Cho, S.T. (1995) "A Batch Dissolved Wafer Process for Low Cost Sensor Applications," in *Micromachining and Microfabrication Process Technology 2 (Proceedings of the SPIE)*, Austin, pp. 10–17.
[68] Choi, M.S., and Hearn, E.W. (1984) "Stress Effects in Boron-Implanted Polysilicon Films," *J. Electrochem. Soc.* **131**, pp. 2443–46.
[69] Chou, P.C., and Pagano, N.J. (1967) *Elasticity: Tensor, Dyadic, and Engineering Approaches*, Dover Publications, New York.
[70] Chu, P.B., Nelson, P.R., Tachiki, M.L., and Pister, K.S.J. (1995) "Dynamics of Polysilicon Parallel-Plate Electrostatic Actuators," in *8th International Conference on Solid-State Sensors and Actuators (Transducers '95)*, Stockholm, pp. 356–59.
[71] Chu, T.L., and Gavaler, J.R. (1965) "Dissolution of Silicon and Junction Delineation in Silicon by the CrO_3-HF-H_2O System," *Electrochim. Acta.* **10**, pp. 1141–48.
[72] Chu, W.H., Mehregany, M., Ning, X., and Pirouz, P. (1992) "Measurement of Residual Stress-Induced Bending Moment of p+ Silicon Films," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **239**, p. 169.
[73] Chuang, S.F., and Smith, R.L. (1988) "Preferred Crystallographic Directions of Pore Propagation in Porous Silicon Layers," in *Technical Digest: 1988 Solid State Sensor and Actuator Workshop*, Hilton Head Island, SC, pp. 151–53.

[74] Ciarlo, D.R. (1987) "Corner Compensation Structures for (110) Oriented Silicon," in *Proceedings: IEEE Micro Robots and Teleoperators Workshop*, Hyannis, MA, pp. 6/1–4.
[75] Clark, L.D., and Edell, D.J. (1987) "KOH:H_2O Etching of (110) Si, (111) Si, SiO2, and Ta: An Experimental Study," in *Proceedings: IEEE Micro Robots and Teleoperators Workshop*, Hyannis, MA, pp. 5/1–6.
[76] Clark, L.D., Edell, D.J., McNeil, V.M., and Toi, V.V. (1992) "Factors Influencing the Biocompatibility in Insertable Silicon Microshafts in Cerebral Cortex," *IEEE Trans. Biomed. Eng.* **39**, pp. 635–43.
[77] Clemens, D.P. (1973) "Anisotropic Etching of Silicon on Sapphire," vol. 407 *J. Electrochem. Soc.* **120**, C240–C240.
[78] Compton, D.R., "PECVD: A Versatile Technology," *Semicond. Int.* July, pp. 60–65.
[79] Connolly, P., Moores, G.R., Monaghan, W., Shen, J., Britland, S., and Clark, P. (1992) "Microelectronic and Nanoelectronic Interfacing Techniques for Biological Systems," *Sensor. Actuator. B* **B6**, pp. 13–21.
[80] Cooper, J.M., Barker, J.R., Magill, J.V., Monaghan, W., Robertson, M., Wilkinson, C.D.W., Curties, A.S.G., and Moores, G.R. (1993) "A Review of Research in Bioelectronics at Glasgow University," *Biosens. Bioelectron.* **8**, pp. R22–R30.
[81] Core, T.A., Tsang, W.K., and Sherman, S.J. (1993) "Fabrication Technology for an Integrated Surface-Micromachined Sensor," *Solid State Technol.* **36**, pp. 39–47.
[82] Craven, D., Yu, K., and Pandhumsoporn, T. (1995) "Etching Technology for 'Through-the-Wafer' Silicon Etching," in *Micromachining and Microfabrication Process Technology (Proceedings of the SPIE)*, Austin, pp. 259–63.
[83] Crowley, J.L. (1992) "Plasma Enhanced CVD for Flat Panel Displays," *Solid State Technol.* February, pp. 94–8.
[84] d'Aragona, F.S. (1972) "Dislocation Etch for (100) Planes in Silicon," *J. Electrochem. Soc.* **119**, pp. 948–51.
[85] Dash, W.C. (1956) "Copper Precipitation on Dislocation in Silicon", *J. Appl. Phys.* **27**, p. 1193.
[86] Declercq, M.J., DeMoor, J.P., and Lambert, J.P. (1975) "A Comparative Study of Three Anisotropic Etchants for Silicon," *Electrochem. Soc. Abstr.* **75-2**, p. 446.
[87] Declercq, M.J., Gerzberg, L., and Meindl, J.D. (1975) "Optimization of the Hydrazine-Water Solution for Anisostropic Etching of Silicon in Integrated Circuit Technology," *J. Electrochem. Soc.* 122, 545–52.
[88] Diem, B., Delaye, M.T., Michel, F., Renard, S., and Delapierre, G. (1993) "SOI(SIMOX) as a Substrate for Surface Micromachining of Single Crystalline Silicon Sensors and Actuators," in *7th International Conference on Solid-State Sensors and Actuators (Transducers '93)*, Yokohama, pp. 233–36.
[89] Ding, X., and Ko, W. (1991) "Buckling Behavior of Boron-Doped P^+ Silicon Diaphragms," in *6th International Conference on Solid-State Sensors and Actuators (Transducers '91)*, San Francisco, pp. 201–4.
[90] Doan, V.V., and Sailor, M.J. (1992) "Luminescent Color Image Generation on Porous Si," *Science* **256**, pp. 1791–92.
[91] Drosd, R., and Washburn, J. (1982) "Some Observations on the Amorphous to Crystalline Transformation in Silicon," *J. Appl. Phys.* **53**, pp. 397–403.
[92] Dunn, P.N. (1993) "SOI: Ready to Meet CMOS Challenge," *Solid State Technol.* October, pp. 32–35.
[93] Durant, W. (1957) *The Reformation: A History of European Civilzation from Wyclif to Calvin*, MJF Books, New York, pp. 1300–564.
[94] Dutta, B. (1970) "Integrated Micromotor Concepts," in *Int. Conf. on Microelectronic Circuits and Systems Theory*, Sydney, pp. 36–37.
[95] Eaton, W.P., and Smith, J.H. (1995) "A CMOS-Compatible, Surface-Micromachined Pressure Sensor for Aqueous Ultrasonic Application," in *Smart Structures and Materials 1995: Smart Electronics (Proceedings of the SPIE)*, San Diego, pp. 258–65.
[96] Eaton, W.P., and Smith, J.H. (1996) "Release-Etch Modeling for Complex Surface Micromachined Structures," in *SPIE Proceedings: Micromachining and Microfabrication Process Technology 2*, Austin, pp. 80–93.
[97] Elwenspoek, M., Gardeniers, H., de Boer, M., and Prak, A. (1993) "On the Mechanism of Anisotropic Etching of Silicon," *J. Electrochem. Soc.* **140**, pp. 2075–80.
[98] Elwenspoek, M., Gardeniers, H., de Boer, M., and Prak, A. (1994) "Micromechanics," Report No. 122830, University of Twente.

[99] Elwenspoek, M., Lindberg, U., Kok, H., and Smith, L. (1994) "Wet Chemical Etching Mechanism of Silicon," in *IEEE International Workshop on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS '94)*, Oiso, Japan, pp. 223–28.

[100] Elwenspoek, M., and van der Weerden, J.P. (1987) "Kinetic Roughening and Step Free Energy in the Solid-on-Solid Model and on Naphtalene Crystals," *J. Phys. A: Math. Gen.* **20**, pp. 669–78.

[101] Enoksson, P. (1997) "New Structure for Corner Compensation in Anisotropic KOH Etching," *J. Micromech. Microeng.* **7**, p. 141.

[102] Eremenko, V.G., and Nikitenko, V.I. (1972) "Electron Microscope Investigation of the Microplastic Deformation Mechanisms by Indentation," *Phys. Stat. Sol. A* **14**, pp. 317–30.

[103] Ericson, F., Greek, S., Soderkvist, J., and Schweitz, J.-Å. (1995) "High Sensitive Internal Film Stress Measurement by an Improved Micromachined Indicator Structure," in *8th International Conference on Solid-State Sensors and Actuators (Transducers '95)*, Stockholm, pp. 84–7.

[104] Ericson, F., Johansson, S., and Schweitz, J.-Å. (1988) "Hardness and Fracture Toughness of Semiconducting Materials Studied by Indentation and Erosion Techniques," *J. Mater. Sci. Eng.* **A105/106**, pp. 131–41.

[105] Ericson, F., and Schweitz, J.-Å. (1990) "Micromechanical Fracture Strength of Silicon," *J. Appl. Phys.* **68**, pp. 5840–44.

[106] Fan, L.-S. (1989) Integrated Micromachinery: Moving Structures on Silicon Chips, Ph.D. thesis, University of California, Berkeley.

[107] Fan, L.-S., Muller, R.S., Yun, W., Huang, J., and Howe, R.T. (1990) "Spiral Microstructures for the Measurement of Average Strain Gradients in Thin Films," in *Proceedings: IEEE Micro Electro Mechanical Systems (MEMS '90)*, Napa Valley, CA, pp. 177–81.

[108] Fan, L.-S., Tai, Y.C., and Muller, R.S. (1987) "Pin Joints, Gears, Springs, Cranks, and Other Novel Micromechanical Structures," in *4th International Conference on Solid-State Sensors and Actuators (Transducers '87)*, Tokyo, pp. 849–52.

[109] Fan, L.-S., Tai, Y.C., and Muller, R.S. (1988) "Integrated Movable Micromechanical Structures for Sensors and Actuators," *IEEE Trans. Electron Devices* **35**, pp. 724–30.

[110] Faust, J.W., and Palik, E.D. (1983) "Study of the Orientation Dependent Etching and Initial Anodization of Si in Aqueous KOH," *J. Electrochem. Soc.* **130**, pp. 1413–20.

[111] Fedder, G.K., Chang, J.C., and Howe, R.T. (1992) "Thermal Assembly of Polysilicon Microactuators with Narrow-Gap Electrostatic Comb Drive," in *Technical Digest: 1992 Solid State Sensor and Actuator Workshop*, Hilton Head Island, SC, pp. 63–68.

[112] Field, L. (1987) "Low-Stress Nitrides for Use in Electronic Devices," in *EECS/ERL Res. Summary*, University of California, Berkeley, pp. 42–43.

[113] Finne, R.M., and Klein, D.L. (1967) "A Water-Amine-Complexing Agent System for Etching Silicon," *J. Electrochem. Soc.* **114**, pp. 965–70.

[114] Fleischman, A.J., Roy, S., Zorman, C.A., Mehregany, M., and Matus, L.G. (1996) "Polycrystaline Silicon Carbide for Surface Micromachining," in *Ninth Annual International Workshop on Micro Electro Mechanical Systems*, San Diego, pp. 234–38.

[115] Forster, J.H., and Singleton, J.B., "Beam-Lead Sealed Junction Integrated Circuits," *Bell Lab. Rec.* **44**, pp. 313–17, 1966.

[116] Frazier, A.B., and Allen, M.G. (1993) "Metallic Microstructures Fabricated Using Photosensitive Polyimide Electroplating Molds," *J. Microelectromech. Syst.* **2**, pp. 87–94.

[117] Fresquet, G., Azzaro, C., and Couderc, J.-P. (1995) "Analysis and Modeling of In Situ Boron-Doped Polysilicon Deposition by LP CVD," *J. Electrochem. Soc.* **142**, pp. 538–47.

[118] Fritz, J., Baller, M.K., Lang, H.P., Rothuizen, H., Vettinger, P., Meyer, E., Güntherodt, H.-J., Gerber, C., and Gimzewski, J.K. (2000) "Translating Biomolecular Recognition into Nanomechanics," *Science* **288**, pp. 316–18.

[119] Gabriel, K., Jarvis, J., and Trimmer, W. (1989) "Small Machines, Large Opportunities: A Report on the Emerging Field of Microdynamics," National Science Foundation.

[120] Gennissen, P.T.J., Bartke, M., French, P.J., Sarro, P.M., and Wolffenbuttel, R.F. (1995) "Automatic Etch Stop on Buried Oxide Using Epitaxial Lateral Overgrowth," in *8th International Conference on Solid-State Sensors and Actuators (Transducers '95)*, Stockholm, June, pp. 75–78.

[121] Gennissen, P.T.J., French, P.J., Munter, D.P.A.D., Bell, T.E., Kaneko, H., and Sarro, P.M. (1995) "Porous Silicon Micromachining Techniques for Accelerometer Fabrication," in *Proceedings ESSDERC '95*, The Hague, pp. 593–96.

[122] Ghandi, S.K. (1968) *The Theory and Practice of Micro-Electronics*, Wiley, New York.

[123] Glembocki, O.J., Stahlbush, R.E., and Tomkiewicz, M. (1985) "Bias-Dependent Etching of Silicon in Aqueous KOH," *J. Electrochem. Soc.* 132, pp. 145–51.

[124] Goetzlich, J., and Ryssel, H. (1981) "Tapered Windows in Silicon Dioxide, Silicon Nitride, and Polysilicon Layers by Ion Implantation," *J. Electrochem. Soc.* **128**, pp. 617–19.

[125] Gogoi, B.P., and Mastrangelo, C.H. (1995) "Post-Processing Release of Microstructures by Electromagnetic Pulses," in *8th International Conference on Solid-State Sensors and Actuators (Transducers '95)*, Stockholm, June, pp. 214–17.

[126] Goosen, J.F.L., van Drieenhuizen, B.P., French, P.J., and Wolfenbuttel, R.F. (1993) "Stress Measurement Structures for Micromachined Sensors," in *7th International Conference on Solid-State Sensors and Actuators (Transducers '93)*, Yokohama, pp. 783–86.

[127] Gravesen, P. (1986) Silicon Sensors, status report for the industrial engineering thesis, DTH Lyngby, Denmark.

[128] Greek, S., Ericson, F., Johansson, S., and Schweitz, J.-Å. (1995) "In Situ Tensile Strength Measurement of Thick-Film and Thin-Film Micromachined Structures," in *8th International Conference on Solid-State Sensors and Actuators (Transducers '95)*, Stockholm, pp. 56–59.

[129] Greenwood, J.C. (1969) "Ethylene Diamine-Cathechol-Water Mixture Shows Preferential Etching of p-n Junction," *J. Electrochem. Soc.* **116**, pp. 1325–26.

[130] Greenwood, J.C. (1984) "Etched Silicon Vibrating Sensor," *J. Phys. E, Sci. Instrum.* 17, pp. 650–52.

[131] Greenwood, J.C. (1988) "Silicon in Mechanical Sensors," *J. Phys. E, Sci. Instrum.* 21, 1114–28.

[132] Greiff, P. (1995) "SOI-Based Micromechanical Process," in *Micromac hining and Microfabrication Process Technology (Proceedings of the SPIE)*, Austin, pp. 74–81.

[133] Guckel, H., and Burns, D.W. (1984) "Planar Processed Polysilicon Sealed Cavities for Pressure Transducer Arrays," in *Technical Digest: IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM '84)*, San Francisco, pp. 223–25.

[134] Guckel, H., and Burns, D.W. (1985) "A Technology for Integrated Transducers," in *International Conference on Solid-State Sensors and Actuators*, Philadelphia, pp. 90–92.

[135] Guckel, H., Burns, D.W., Nesler, C.K., and Rutigliano, C.R. (1987) "Fine Grained Polysilicon and Its Application to Planar Pressure Transducers," in *4th International Conference on Solid-State Sensors and Actuators (Transducers '87)*, Tokyo, pp. 277–82.

[136] Guckel, H., Burns, D.W., Tilmans, H.A.C., DeRoo, D.W., and Rutigliano, C.R. (1988) "Mechanical Properties of Fine Grained Polysilicon: The Repeatability Issue," in *Technical Digest: 1988 Solid State Sensor and Actuator Workshop*, Hilton Head Island, SC, pp. 96–99.

[137] Guckel, H., Burns, D.W., Tilmans, H.A.C., Visser, C.C.G., DeRoo, D.W., Christenson, T.R., Klomberg, P.J., Sniegowski, J.J., and Jones, D.H. (1988) "Processing Conditions for Polysilicon Films with Tensile Strain for Large Aspect Ratio Microstructures," in *Technical Digest: 1988 Solid State Sensor and Actuator Workshop*, Hilton Head Island, SC, pp. 51–56.

[138] Guckel, H., Burns, D.W., Visser, C.C.G., Tilmans, H.A.C., and Deroo, D. (1988) "Fine-Grained Polysilicon Films with Built-in Tensile Strain," *IEEE Trans. Electron Devices* 35, pp. 800–1.

[139] Guckel, H., Randazzo, T., and Burns, D.W. (1985) "A Simple Technique for the Determination of Mechanical Strain in Thin Films with Applications to Polysilicon," *J. Appl. Phys.* 57, pp. 1671–75.

[140] Guckel, H., Showers, D.K., Burns, D.W., Rutigliano, C.R., and Nesler, C.G. (1986) "Deposition Techniques and Properties of Strain Compensated LP CVD Silicon Nitride," in *Technical Digest: 1986 Solid State Sensor and Actuator Workshop*, Hilton Head Island, SC.

[141] Guckel, H., Sniegowski, J.J., Christenson, T.R., Mohney, S., and Kelly, T.F. (1989) "Fabrication of Micromechanical Devices from Polysilicon Films with Smooth Surfaces," *Sensor. Actuator.* **20**, pp. 117–21.

[142] Guckel, H., Sniegowski, J.J., Christenson, T.R., and Raissi, F. (1990) "The Application of Fine-Grained, Tensile Polysilicon to Mechanically Resonant Transducers," *Sensor. Actuator. A* **A21**, pp. 346–51.

[143] Hallas, C.E., "Electropolishing Silicon," *Solid State Technol.* **14**, pp. 30–32.

[144] Hansen, K.M., Ji, H.-F., Wu, G., Datar, R., Cote, R., Majumdar, A., and Thundat, T. (2001) "Cantilever-Based Optical Deflection Assay for Discrimination of DNA Single-Nucleotide Mismatches," *Anal. Chem.*

[145] Harbeke, G., Krausbauer, L., Steigmeier, E.F., and Widmer, A.E. (1983) "LPCVD Polycrystalline Silicon: Growth and Physical Properties of In-Situ Phosphorous Doped and Undoped Films," *RCA Rev.* **44**, pp. 287–313.

[146] Harley, J.A., and Kenny, T.W. (1999) "High-Sensitivity Cantilevers Under 1000 Å Thick," *Appl. Phys. Lett.* **75**, pp. 289–91.

[147] Harris, T.W. (1976) *Chemical Milling*, Clarendon Press, Oxford.

[148] Hélin, P., Bourouina, T., Fujita, H., Maekoba, H., Cugat, O., and Reyne, G. (2000) "Self-Aligned Vertical Mirrors and V-Grooves for Magnetic Micro Optical Matrix Switch," in *Nano et Micro Technologies*, D. Hauden, ed., Hermes Science Publications, pp. 55–87.

[149] Heller, M.J., Forster, A.H., and Tu, E. (2000) "Active Microelectronic Chip Devices which Utilize Controlled Electrophoretic Fields for Multiplex DNA Hybridization and Other Genomic Applications," *Electrophoresis* **21**, pp. 157–64.

[150] Hendriks, M., Delhez, R., and Radelaar, S. (1983) "Carbon Doped Polycrystalline Silicon Layers," *Studies in Inorganic Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, p. 193.

[151] Hendriks, M., and Mavero, C. (1991) "Phosphorous Doped Polysilicon for Double Poly Structures: Part 1. Morphology and Microstructure," *J. Electrochem. Soc.* **138**, pp. 1466–70.

[152] Herb, J.A., Peters, M.G., Terry, S.C., and Jerman, J.H. (1990) "PECVD Diamond Films for Use in Silicon Microstructures," *Sensor. Actuator. A* **A23**, pp. 982–87.

[153] Hermansson, K., Lindberg, U., Hok, B., and Palmskog, G. (1991) "Wetting Properties of Silicon Surfaces," in *6th International Conference on Solid-State Sensors and Actuators (Transducers '91)*, San Francisco pp. 193–96.

[154] Herr, E., and Baltes, H. (1991) "KOH Etch Rates of High-Index Planes from Mechanically Prepared Silicon Crystals," in *6th International Conference on Solid-State Sensors and Actuators (Transducers '91)*, San Francisco, pp. 807–10.

[155] Hesketh, P.J., Ju, C., Gowda, S., Zanoria, E., and Danyluk, S. (1993) "Surface Free Energy Model of Silicon Anisotropic Etching," *J. Electrochem. Soc.* **140**, pp. 1080–85.

[156] Heuberger, A. (1989) *Mikromechanik*, Springer Verlag, Heidelberg.

[157] Hirata, M., Suzuki, K., and Tanigawa, H. (1988) "Silicon Diaphragm Pressure Sensors Fabricated by Anodic Oxidation Etch-Stop," *Sensor. Actuator.* **13**, pp. 63–70.

[158] Hjort, K., Schweitz, J.-Å., Andersson, S., Kordina, O., and Janzen, E. (1992) "Epitaxial Regrowth in Surface Micromachining of GaAs," in *Proceedings: IEEE Micro Electro Mechanical Systems (MEMS '92)*, Travemunde, Germany, pp. 83–86.

[159] Hjort, K., Schweitz, J.-Å., and Hok, B. (1990) "Bulk and Surface Micromachining of GaAs Structures," in *Proceedings: IEEE Micro Electro Mechanical Systems (MEMS '90)*, Napa Valley, CA, pp. 73–76.

[160] Hoffman, E., Warneke, B., Kruglick, E., Weigold, J., and Pister, K.S.J. (1995) "3D Structures with Piezoresistive Sensors in Standard CMOS," in *Proceedings: IEEE Micro Electro Mechanical Systems (MEMS '95)*, Amsterdam, pp. 288–93.

[161] Hoffman, R.W. (1975) "Stresses in Thin Films: The Relevance of Grain Boundaries and Impurities," *Thin Solid Films* **34**, pp. 185–90.

[162] Hoffman, R.W. (1976) "Mechanical Properties of Non-Metallic Thin Films," in *Physics of Nonmetallic Thin Films (NATO Advanced Study Institutes Series: Series B, Physics)*, Dupuy, C.H.S., and Cachard, A.A., eds., Plenum Press, New York, pp. 273–353.

[163] Hoffmeister, W. (1969) Determination of the Etch Rate of Silicon in Buffered HF Using a 31Si Tracer Method," *Int. J. Appl. Radiat. Isotope.* 2, p. 139.

[164] Holbrook, D.S., and McKibben, J.D. (1992) "Microlithography for Large Area Flat Panel Display Substrates," *Solid State Technol.* May, pp. 166–72.

[165] Holland, C.E., Westerberg, E.R., Madou, M.J., and Otagawa, T. (1988) "Etching Method for Producing an Electrochemical Cell in a Crystalline Substrate," U.S. Patent 4,764,864.

[166] Honer, K.A., and Kovacs, G.T.A. (2000) "Sputtered Silicon for Integrated MEMS Applications," in *Solid-State Sensor and Actuator Workshop*, Transducers Research Foundation, Hilton Head Island, SC, pp. 308–11.

[167] Horch, K., Normann, R.A., and Schmidt, S. (1993) "Biocompatibility of Silicon-Based Electrode Arrays Implanted in Feline Cortical Tissue," *J. Biomed. Mater. Res.* 27, pp. 1393–99.

[168] Hornbeck, L.J. (1995) "Projection Displays and MEMS: Timely Convergence for a Bright Future," in *Micromachining and Microfabrication Process Technology (Proceedings of the SPIE)*, Austin, p. 2.

[169] Houston, M.R., Maboudian, R., and Howe, R. (1995) "Ammonium Fluoride Anti-Stiction Treatment for Polysilicon Microstructures," in *8th International Conference on Solid-State Sensors and Actuators (Transducers '95)*, Stockholm, June, pp. 210–13.

[170] Howe, R.T. (1985) "Polycrystalline Silicon Microstructures," in *Micromachining and Micropackaging of Transducers*, Fung, C.D., Cheung, P.W., Ko, W.H., and Fleming, D.G., eds., Elsevier, New York, pp. 169–87.

[171] Howe, R.T. (1995) "Recent Advances in Surface Micromachining," in *Technical Digest: 13th Sensor Symposium*, Tokyo, pp. 1–8.

[172] Howe, R.T. (1995) "Polysilicon Integrated Microsystems: Technologies and Applications," in *8th International Conference on Solid-State Sensors and Actuators (Transducers '95)*, Stockholm, June, pp. 43–46.

[173] Howe, R.T., and Muller, R.S. (1982) "Polycrystalline Silicon Micromechanical Beams," in *Spring Meeting of the Electrochemical Society*, Montreal, pp. 184–85.

[174] Howe, R.T., and Muller, R.S. (1983) "Polycrystalline Silicon Micromechanical Beams," *J. Electrochem. Soc.* **130**, 1420–23.

[175] Howe, R.T., and Muller, R.S. (1983) "Stress in Polycrystalline and Amorphous Silicon Thin Films," *J. Appl. Phys.* **54**, pp. 4674–75.

[176] Hu, J.Z., Merkle, L.D., Menoni, C.S., and Spain, I.L. (1986) "Crystal Data for High-Pressure Phases of Silicon," *Phys. Rev. B* **34**, pp. 4679–84.

[177] Hu, S.M., and Kerr, D.R. (1967) "Observation of Etching of n-Type Silicon in Aqueous HF Solutions," *J. Electrochem. Soc.* **114**, p. 414.

[178] Huff, M.A., and Schmidt, M.A. (1992) "Fabrication, Packaging, and Testing of a Wafer Bonded Microvalve," in *Technical Digest: 1992 Solid State Sensor and Actuator Workshop*, Hilton Head Island, SC., pp. 194–197.

[179] IMEC, "Silicon Detectors," IMEC Brochure, 1994.

[180] Iscoff, R. (1991) "Hotwall LP CVD Reactors: Considering the Choices," *Semicond. Int.* June, pp. 60–64.

[181] Jaccodine, R.J., and Schlegel, W.A. (1966) "Measurements of Strains at Si-SiO_2 Interface," *J. Appl. Phys.* 37, pp. 2429–34.

[182] Jackson, K.A. (1966) "A Review of the Fundamental Aspects of Crystal Growth," Proceedings of an International Conference on Crystal Growth, Boston, June 20–24, pp. 17–24.

[183] Jackson, T.N., Tischler, M.A., and Wise, K.D. (1981) "An Electrochemical P-N Junction Etch-Stop for the Formation of Silicon Microstructures," *IEEE Electron Device Lett.* **EDL-2**, pp. 44–45.

[184] Jenkins, M.W. (1977) "New Preferential Etch for Defects in Silicon Crystals", *J. Electrochem. Soc.* 124, p. 757.

[185] Jerman, H. (1994) "Bulk Silicon Micromachining," hard copies of viewgraphs presented in Banff, Canada.

[186] Jerman, J.H. (1990) "The Fabrication and Use of Micromachined Corrugated Silicon Diaphragms," *Sensor. Actuator. A* **A23**, pp. 988–92.

[187] Joseph, J., Madou, M., Otagawa, T., Hesketh, P., and Saaman, A. (1989) "Catheter-Based Micromachined Electrochemical Sensors," in *Catheter-Based Sensing and Imaging Technology (Proceedings of the SPIE)*, Los Angeles, pp. 18–22.

[188] Judy, M.W., Cho, Y.H., Howe, R.T., and Pisano, A.P. (1991) "Self-Adjusting Microstructures (SAMS)," in *Proceedings: IEEE Micro Electro Mechanical Systems (MEMS '91)*, Nara, Japan, pp. 51–56.

[189] Judy, M.W., and Howe, R.T. (1993a) "Hollow Beam Polysilicon Lateral Resonators," in *Proceedings: IEEE Micro Electro Mechanical Systems (MEMS '93)*, Fort Lauderdale, pp. 265–71.

[190] Judy, M.W., and Howe, R.T. (1993b) "Highly Compliant Lateral Suspensions Using Sidwall Beams," in *7th International Conference on Solid-State Sensors and Actuators (Transducers '93)*, Yokohama, pp. 54–57.

[191] Jung, K.H., Shih, S., and Kwong, D.L. (1993) "Developments in Luminescent Porous Si," *J. Electrochem. Soc.* **140**, pp. 3046–64.

[192] Kahn, H., Stemmer, S., Nandakumar, K., Heuer, A.H., Mullen, R.L., Ballarini, R., and Huff, M.A. (1996) "Mechanical Properties of Thick, Surface Micromachined Polysilicon Films," *Ninth Annual International Workshop on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS '96)*, San Diego, pp. 343–48.

[193] Kamins, T. (1988) *Polycrystalline Silicon for Integrated Circuits*, Kluwer, Boston.

[194] Kaminsky, G. "Micromachining of Silicon Mechanical Structures," *J. Vac. Sci. Technol.* **B3**, pp. 1015–24.

[195] Kanda, Y. (1982) "A Graphical Representation of the Piezoresistance Coefficients in Silicon," *IEEE Trans. Electron Devices* **ED-29**, pp. 64–70.

[196] Kanda, Y. (1991) "What Kind of SOI Wafers Are Suitable for What Type of Micromachining Purposes?" in *6th International Conference on Solid-State Sensors and Actuators (Transducers '91)*, San Francisco, pp. 452–55.

[197] Karam, J.M., Courtois, B., Holjo, M., Leclercq, J.L., and Viktorotovitch, P. (1996) "Collective Fabrication of Gallium Arsenide Based Microsystems," in *SPIE: Micromachining and Microfabrication Process Technology 2*, Austin, pp. 315–24.

[198] Keller, C., and Ferrari, M. (1994) "Milli-Scale Polysilicon Structures," in *Technical Digest: 1994 Solid State Sensor and Actuator Workshop*, Hilton Head Island, SC, pp. 132–37.

[199] Keller, C.G., and Howe, R.T. (1995) "Hexsil Bimorphs for Vertical Actuation," in *8th International Conference on Solid-State Sensors and Actuators (Transducers '95)*, Stockholm, pp. 99–102.

[200] Keller, C.G., and Howe, R.T. (1995) "Nickel-Filled Hexsil Thermally Actuated Tweezers," in *8th International Conference on Solid-State Sensors and Actuators (Transducers '95)*, Stockholm, pp. 376–79.

[201] Kendall, D.L. (1975) "On Etching Very Narrow Grooves in Silicon," *Appl. Phys. Lett.* **26**, pp. 195–98.

[202] Kendall, D.L. (1979) "Vertical Etching of Silicon at Very High Aspect Ratios," *Ann. Rev. Mater. Sci.* **9**, pp. 373–403.

[203] Kendall, D.L., and Guel, G.R. (1985) "Orientation of the Third Kind: The Coming of Age of (110) Silicon," in *Micromachining and Micropackaging of Transducers*, Fung, C.D. ed., Elsevier, New York, pp. 107–24.

[204] Kenney, D.M. (1967) "Methods of Isolating Chips of a Wafer of Semiconductor Material," U.S. Patent 3,332,137.

[205] Kern, W. (1978) "Chemical Etching of Silicon, Germanium, Gallium Arsenide, and Gallium Phosphide," *RCA Rev.* **39**, pp. 278–308.

[206] Kern, W., and Deckert, C.A. (1978) "Chemical Etching," in *Thin Film Processes*, Vossen, J.L., and Kern, W., eds., Academic Press, Orlando.

[207] Khazan, A.D. (1994) *Transducers and Their Elements*, PTR Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ.

[208] Kim, B., and Dong-II, D.C. (1998) "Aqueous KOH Etching of Silicon (110): Etch Characteristics and Compensation Methods for Convex Corners," *J. Electrochem. Soc.* **145**, p. 2499.

[209] Kim, C.J. (1991) Silicon Electromechanical Microgrippers: Design, Fabrication, and Testing, Ph.D. thesis, University of California, Berkeley.

[210] Kim, S.C., and Wise, K. (1983) "Temperature Sensitivity in Silicon Piezoresistive Pressure Transducers," *IEEE Trans. Electron Devices* **ED-30**, pp. 802–10.

[211] Kim, Y.W., and Allen, M.G. (1991) "Surface Micromachined Platforms Using Electroplated Sacrificial Layers," in *6th International Conference on Solid-State Sensors and Actuators (Transducers '91)*, San Francisco, pp. 651–54.

[212] Kinsbron, E., Sternheim, M., and Knoell, R. (1983) "Crystallization of Amorphous Silicon Films during Low Pressure Chemical Vapor Deposition," *Appl. Phys. Lett.* **42**, pp. 835–37.
[213] Kittel, C. (1976) *Introduction to Solid State Physics*, Wiley, New York.
[214] Klaassen, E.H., Reay, R.J., Storment, C., Audy, J., Henry, P., Brokaw, P.A.P., and Kovacs, G.T.A. (1996) "Micromachined Thermally Isolated Circuits," in *Proceedings: Solid-State Sensors and Actuators Workshop*, Hilton Head Island, SC, pp. 127–31.
[215] Klein, D.L., and D'Stefan, D.J. (1962) "Controlled Etching of Silicon in the HF-HNO_3 System," *J. Electrochem. Soc.* **109**, pp. 37–42.
[216] Kloeck, B., Collins, S.D., de Rooij, N.F., and Smith, R.L. (1989) "Study of Electrochemical Etch-Stop for High-Precision Thickness Control of Silicon Membranes," *IEEE Trans. Electron Devices* **36**, pp. 663–69.
[217] Kovacs, G.T.A., Maluf, N.I., and Petersen, K.E., "Bulk Micromachining of Silicon," in *Proceedings of the IEEE* 86, pp. 1536–51.
[218] Kozlowski, F., Lindmair, N., Scheiter, T., Hierold, C., and Lang, W. (1995) "A Novel Method to Avoid Sticking of Surface Micromachined Structures," in *8th International Conference on Solid-State Sensors and Actuators (Transducers '95)*, Stockholm, June, pp. 220–23.
[219] Kragness, R.C., and Waggener, H.A. (1973) "Precision Etching of Semiconductors," U.S. Patent 3,765,969.
[220] Krotz, G., Legner, W., Wagner, C., Moller, H., Sonntag, H., and Muller, G. (1995) "Silicon Carbide as a Mechanical Material," in *8th International Conference on Solid-State Sensors and Actuators (Transducers '95)*, Stockholm, pp. 186–89.
[221] Krulevitch, P.A. (1994) Micromechanical Investigations of Silicon and Ni-Ti-Cu Thin Films, Ph.D. thesis, University of California, Berkeley.
[222] Kuhn, G.L., and Rhee, C.J. (1973) "Thin Silicon Film on Insulating Substrate," *J. Electrochem. Soc.* **120**, pp. 1563–66.
[223] Kurokawa, H. (1982) "P-Doped Polysilicon Film Growth Technology," *J. Electrochem. Soc.* **129**, pp. 2620–24.
[224] LaBianca, N.C., Gelorme, J.D., Cooper, E., O'Sullivan, E., and Shaw, J. (1995) "High Aspect Ratio Optical Resist Chemistry for MEMS Applications," in *JECS 188th Meeting*, Chicago, pp. 500–1.
[225] Lambrechts, M., and Sansen, W. (1992) *Biosensors: Microelectrochemical Devices*, Institute of Physics Publishing, Philadelphia.
[226] Lammel, G., and Renaud, P. (2000) "Two Mask Tunable Optical Filter of Porous Silicon as Microspectrometer," in *Eurosensors 14*, de Reus R., and Bouwstra S., eds., Copenhagen, pp. 183–84.
[227] Lange, P., Kirsten, M., Riethmuller, W., Wenk, B., Zwicker, G., Morante, J.R., Ericson, F., and Schweitz, J.-Å. (1995) "Thick Polycrystalline Silicon for Surface Micromechanical Applications: Deposition, Structuring, and Mechanical Characterization," in *8th International Conference on Solid-State Sensors and Actuators (Transducers '95)*, Stockholm, 1995, pp. 202–5.
[228] Lebouitz, K.S., Howe, R.T., and Pisano, A.P. (1995) "Permeable Polysilicon Etch-Access Windows for Microshell Fabrication," in *8th International Conference on Solid-State Sensors and Actuators (Transducers '95)*, Stockholm, 1995, pp. 224–27.
[229] Lee, D.B. (1969) "Anisotropic Etching of Silicon," *J. Appl. Phys.* **40**, pp. 4569–74.
[230] Lee, J.B., Chen, Z., Allen, M.G., Rohatgi, A., and Arya, R. (1995) "A Miniaturized High-Voltage Solar Cell Array as an Electrostatic MEMS Power Supply," *J. Microelectromech. Syst.* **4**, pp. 102–8.
[231] Lee, J.G., Choi, S.H., Ahn, T.C., Hong, C.G., Lee, P., Law, K., Galiano, M., Keswick, P., and Shin, B. (1992) "SA CVD: A New Approach for 16 Mb Dielectrics," in *Semicond. Int.* May, pp. 115–20.
[232] Lehmann, V. (1993) "The Physics of Macropore Formation in Low Doped n-Type Silicon," *J. Electrochem. Soc.* **140**, pp. 2836–43.
[233] Lehmann, V. (1996) "Porous Silicon: A New Material for MEMS," in *Ninth Annual International Workshop on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS '96)*, San Diego, pp. 1–6.
[234] Lehmann, V., and Foll, H. (1990) "Formation Mechanism and Properties of Electrochemically Etched Trenches in n-Type Silicon," *J. Electrochem. Soc.* **137**, pp. 653–59.
[235] Lehmann, V., and Gosele, U. (1991) "Porous Silicon Formation: A Quantum Wire Effect," *Appl. Phys. Lett.* **58**, pp. 856–58.

[236] Lepselter, M.P. (1966) "Beam Lead Technology," *Bell. Sys. Tech. J.* **45**, pp. 233–54.

[237] Lepselter, M.P. (1967) "Integrated Circuit Device and Method," U.S. Patent 3,335,338.

[238] Levy, R.A., and Nassau, K. (1986) "Viscous Behavior of Phosphosilicate and Borophosphosilicate Glasses in VLSI Processing," *Solid State Technol.* October pp. 123–30.

[239] Levy-Clement, C., Lagoubi, A., Tenne, R., and Neumann-Spallart, M. (1992) "Photoelectrochemical Etching of Silicon," *Electrochim. Acta* **37**, pp. 877–88.

[240] Lewerenz, H.J., Stumper, J., and Peter, L.M. (1988) "Deconvolution of Charge Injection Steps in Quantum Yield Multiplication on Silicon," *Phys. Rev. Lett.* **61**, pp. 1989–92.

[241] Li, G., Hubbard, T., and Antonsson, E.K. (1998) "EGS: On-line WWW Wet Etch Simulator," presented at *IEEE MSM '98*, Santa Clara, CA..

[242] Lietoila, A., Wakita, A., Sigmon, T.W., and Gibbons, J.F. (1982) "Epitaxial Regrowth of Intrinsic, 31P-Doped and Compensated (31P + 11B-Doped) Amorphous Si," *J. Appl. Phys.* **53**, pp. 4399–405.

[243] Lin, G., Pister, K.S.J., and Roos, K.P. (1996) "Standard CMOS Piezoresistive Sensor to Quantify Heart Cell Contractile Forces," in *Ninth Annual International Workshop on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS '96)*, San Diego, pp. 150–55.

[244] Lin, L. (1993) Selective Encapsulations of MEMS: Micro Channels, Needles, Resonators, and Electromechanical Filters, Ph.D. thesis, University of California, Berkeley.

[245] Lin, L., Howe, R.T., and Pisano, A.P. (1993) "A Novel In Situ Micro Strain Gauge," in *Proceedings: IEEE Micro Electro Mechanical Systems (MEMS '93)*, Fort Lauderdale, pp. 201–6.

[246] Lin, L.Y., Lee, S.S., Wu, M.C., and Pister, K.S.J. (1995) "Micromachined Integrated Optics for Free-Space Interconnections," in *Proceedings: IEEE Micro Electro Mechanical Systems (MEMS '95)*, Amsterdam, pp. 77–82.

[247] Lin, T.-H. (1996) "Flexure-Beam Micromirror Devices and Potential Expansion for Smart Micromachining," in *Smart Electronics and MEMS (Proceedings of the SPIE)*, San Diego, pp. 20–29.

[248] Lin, V.S., Motesharei, K., Dancil, K.S., Sailor, M.J., and Ghadiri, M.R. (1997) "A Porous Silicon-Based Optical Interferometric Biosensor," *Science* **278**, 840–43.

[249] Linde, H., and Austin, L. (1992) "Wet Silicon Etching with Aqueous Amine Gallates," *J. Electrochem. Soc.* **139**, pp. 1170–74.

[250] Liu, J., Tai, Y.-C., Lee, J., Pong, K.-C., Zohar, Y., and Ho, C.-H. (1993) "In Situ Monitoring and Universal Modeling of Sacrificial PSG Etching Using Hydrofluoric Acid," in *Proceedings: Micro Electro Mechanical Systems (MEMS '93)*, Fort Lauderdale, pp. 71–6.

[251] Lober, T.A., and Howe, R.T. (1988a) "Surface Micromachining for Electrostatic Microactuator Fabrication," in *Technical Digest: 1988 Solid State Sensor and Actuator Workshop*, Hilton Head Island, SC.

[252] Lober, T.A., Huang, J., Schmidt, M.A., and Senturia, S.D. (1988b) "Characterization of the Mechanisms Producing Bending Moments in Polysilicon Micro-Cantilever Beams by Interferometric Deflection Measurements," in *Technical Digest: 1988 Solid State Sensor and Actuator Workshop*, Hilton Head Island, SC, pp. 92–95.

[253] Lochel, B., Maciossek, A., Quenzer, H.J., and Wagner, B. (1994) "UV Depth Lithography and Galvanoforming for Micromachining," in *Electrochemical Microfabrication 2*, Miami Beach, pp. 100–11.

[254] Lochel, B., Maciossek, A., Quenzer, H.J., and Wagner, B. (1996a) "Ultraviolet Depth Lithography and Galvanoforming for Micromachining," *J. Electrochem. Soc.* **143**, pp. 237–44.

[255] Lochel, B., Rothe, M., Fehlberg, S., Gruetzner, G., and Bleidiessel, G. (1996b) "Influence of Resist Baking on the Pattern Quality of Thick Photoresists," in *SPIE-Micromachining and Microfabrication Process Technology 2*, Austin, pp. 174–81.

[256] Long, M.K., Burdick, J.W., and Antonsson, E.K. (1999) "Design of Compensation Structures for Anisotropic Etching," presented at *MSM '99: Modeling and Simulation of Microsystems, Semiconductors, Sensors and Actuators*, San Juan, Puerto Rico.

[257] Luder, E. (1986) "Polcrystalline Silicon-Based Sensors," *Sensor. Actuator.* **10**, pp. 9–23.

[258] MacDonald, N.C., Chen, L.Y., Yao, J.J., Zhang, Z.L., McMillan, J.A., Thomas, D.C., and Haselton, K.R. (1989) "Selective Chemical Vapor Deposition of Tungsten for Microelectromechanical Structures," *Sensor. Actuator.* **20**, pp. 123–33.

[259] Madou, M.J. (1994) "Compatibility and Incompatibility of Chemical Sensors and Analytical Equipment with Micromachining," in *Technical Digest: 1994 Solid State Sensor and Actuator Workshop*, Hilton Head Island, SC, pp. 164–71.
[260] Madou, M.J. (2002) *Fundamentals of Microfabrication*, 2nd ed., CRC Press, Boca Raton.
[261] Madou, M.J., Frese, K.W., and Morrison, S.R. (1980) "Photoelectrochemical Corrosion of Semiconductors for Solar Cells," *SPIE* **248**, pp. 88–95.
[262] Madou, M.J., Loo, B.H., Frese, K.W., and Morrison, S.R. (1981) "Bulk and Surface Characterization of the Silicon Electrode," *Surf. Sci.* **108**, pp. 135–52.
[263] Madou, M.J., and Morrison, S.R. (1989) *Chemical Sensing with Solid State Devices*, Academic Press, New York.
[264] Madou, M.J., and Otagawa, T. (1989) "Microelectrochemical Sensor and Sensor Array," U.S. Patent 4,874,500.
[265] Madou, M.J., and Tierney, M. (1994) "Micro-Electrochemical Valves and Methods," U.S. Patent 5,368,704.
[266] Maluf, N. (2000) *An Introduction to Microelectromechanical Systems Engineering*, Artech House, Boston.
[267] Man, P.F., Gogoi, B.P., and Mastrangelo, C.H. (1996) "Elimination of Post-Release Adhesion in Microstructures Using Thin Conformal Fluorocarbon Films," in *Ninth Annual International Workshop on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS '96), San Diego*, pp. 55–60.
[268] Marco, S., Samitier, J., Ruiz, O., Morante, J.R., Esteve-Tinto, J., and Bausells, J. (1991) "Stress Measurements of SiO_2-Polycrystalline Silicon Structures for Micromechanical Devices by Means of Infrared Spectroscopy Technique," in *6th International Conference on Solid-State Sensors and Actuators (Transducers '91)*, San Francisco, pp. 209–12.
[269] Mardilovich, P., Routkevitch, D., and Govyadinov, A. (2000) "Hybrid Micromachining and Surface Microstructuring of Alumina Ceramic," in Hesketh, P.J., Hughes, H.G., Bailey, W.E., Misra, D., Ang, S.S., and Davidson, J.L., eds., The Electrochemical Society, Inc. in Proceeding Volumes 2000–19.
[270] Maseeh, F., and Senturia, S.D. (1989) "Elastic Properties of Thin Polyimide Films," in *Polyimides: Materials, Chemistry, and Characterization*, Feger, C., Khojasteh, M.M., and McGrath, J.E., eds., Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, pp. 575–84.
[271] Maseeh, F., and Senturia, S.D. (1990) "Plastic Deformation of Highly Doped Silicon," *Sensor. Actuator. A* **A23**, pp. 861–65.
[272] Maseeh, F., and Senturia, S.D. (1990) "Viscoelasticity and Creep Recovery of Polyimide Thin Films," in *Technical Digest: 1990 Solid State Sensor and Actuator Workshop*, Hilton Head Island, SC, pp. 55–60.
[273] Maseeh-Tehrani, F. (1990) Characterization of Mechanical Properties of Microelectronic Thin Films, Ph.D. thesis, Massachusetts Institute of Technology.
[274] Mastrangelo, C.H., and Hsu, C.H. (1993a) "Mechanical Stability and Adhesion of Microstructures under Capillary Forces: Part 1. Basic Theory," *J. Microelectromech. Syst.* **2**, pp. 33–43.
[275] Mastrangelo, C.H., and Hsu, C.H. (1993b) "Mechanical Stability and Adhesion of Microstructures under Capillary Forces: Part 2. Experiments," *J. Microelectromech. Syst.* **2**, pp. 44–55.
[276] Mastrangelo, C.H., and Saloka, G.S. (1993) "A Dry-Release Method Based on Polymer Columns for Microstructure Fabrication," in *Proceedings: IEEE Micro Electro Mechanical Systems (MEMS '93)*, Fort Lauderdale, pp. 77–81.
[277] Matson, E.A., and Polysakov, S.A. (1977) "On the Evolutionary Selection Principle in Relation to the Growth of Polycrystalline Silicon Films," *Phys. Sta. Sol. (a)* **41**, pp. K93–K95.
[278] Matsumura, M., and Morrison, S.R. (1983) "Photoanodic Properties of an n-Type Silicon Electrode in Aqueous Solution Containing Fluorides," *J. Electroanal. Chem.* **144**, pp. 113–20.
[279] Mayer, G.K., Offereins, H.L., Sandmeier, H., and Kuhl, K. (1990) "Fabrication of Non-Underetched Convex Corners in Ansisotropic Etching of (100)-Silicon in Aqueous KOH with Respect to Novel Micromechanic Elements," *J. Electrochem. Soc.* **137**, pp. 3947–51.
[280] McNeil, V.M., Wang, S.S., Ng, K.-Y., and Schmidt, M.A. (1990) "An Investigation of the Electrochemical Etching of (100) Silicon in CsOH and KOH," *in Technical Digest: 1990 Solid State Sensor and Actuator Workshop, Hilton Head Island, SC*, pp. 92–97.

[281] Meek, R.L. "Electrochemically Thinned N/N+ Epitaxial Silicon: Method and Applications," *J. Electrochem. Soc.* **118**, pp. 1240–46.
[282] Mehregany, M., Gabriel, K.J., and Trimmer, W.S.N. (1988) "Integrated Fabrication of Polysilicon Mechanisms," *IEEE Trans. Electron Devices* **35**, pp. 719–23.
[283] Mehregany, M., Howe, R.T., and Senturia, S.D. (1987) "Novel Microstructures for the In Situ Measurement of Mechanical Properties of Thin Films," *J. Appl. Phys.* **62**, pp. 3579–84.
[284] Mehregany, M., and Senturia, S.D. (1988) "Anisotropic Etching of Silicon in Hydrazine," *Sensor. Actuator.* **13**, pp. 375–90.
[285] Memming, R., and Schwandt, G. (1966) "Anodic Dissolution of Silicon in Hydrofluoric Acid Solutions," *Surf. Sci.* **4**, pp. 109–24.
[286] Metzger, H., and Kessler, F.R. (1970) "Der Debye-Sears Effect zur Bestimmung der Elastischen Konstanten von Silicium," *Z. Naturf.* **A25**, pp. 904–6.
[287] Meyerson, B.S., and Olbricht, W. (1984) "Phosphorous-Doped Polycrystalline Silicon via LPCVD: 1. Process Characterization," *J. Electrochem. Soc.* **131**, pp. 2361–65.
[288] Middlehoek, S., and Audet, S.A. (1989) *Silicon Sensors*, Academic Press, San Diego.
[289] Middlehoek, S., and Dauderstadt, U. (1994) "Haben Mikrosensoren aus Silizium eine Zukunft?" *Technische Rundschau* July, pp. 102–5.
[290] Mlcak, R., Tuller, H.L., Greiff, P., and Sohn, J. (1993) "Photo Assisted Electromechanical Machining of Micromechanical Structures," in *Proceedings: IEEE Micro Electro Mechanical Systems (MEMS '93)*, Fort Lauderdale, pp. 225–29.
[291] Monk, D.J., Soane, D.S., and Howe, R.T. (1992) "LPCVD Silicon Dioxide Sacrificial Layer Etching for Surface Micromachining," in *Smart Materials Fabrication and Materials for Micro-Electro-Mechanical Systems*, San Francisco, pp. 303–10.
[292] Monk, D.J., Soane, D.S., and Howe, R.T. (1994a) "Hydrofluoric Acid Etching of Silicon Dioxide Sacrifical Layers: Part 1. Experimental Observations," *J. Electrochem. Soc.* **141**, pp. 264–69.
[293] Monk, D.J., Soane, D.S., and Howe, R.T. (1994b) "Hydrofluoric Acid Etching of Silicon Dioxide Sacrificial Layers: Part 2. Modeling," *J. Electrochem. Soc.* **141**, pp. 270–74.
[294] Morkoc, H., Unlu, H., Zabel, H., and Otsuka, N. (1988) "Gallium Arsenide on Silicon: A Review," *Solid State Technol.* March, pp. 71–6.
[295] Morrison, S.R. (1980) *Electrochemistry on Semiconductors and Oxidized Metal Electrodes*, Plenum Press, New York.
[296] Moulin, A.M. (2000) "Microcantilever-Based Biosensors," *Ultramicroscopy* **82**, pp. 23–31.
[297] Mulder, J.G.M., Eppenga, P., Hendriks, M., and Tong, J.E. (1990) "An Industrial LP CVD Process for In Situ Phosphorus-Doped Polysilicon," *J. Electrochem. Soc.* **137**, pp. 273–79.
[298] Mulhern, G.T., Soane, D.S., and Howe, R.T. (1993) "Supercritical Carbon Dioxide Drying of Microstructures," in *7th International Conference on Solid-State Sensors and Actuators (Transducers '93)*, Yokohama, pp. 296–99.
[299] Muller, R.S. (1987) "From ICs to Microstructures: Materials and Technologies," in *Proceedings: IEEE Micro Robots and Teleoperators Workshop*, Hyannis, MA, pp. 2/1–5.
[300] Muraoka, H., Ohashi, T., and Sumitomo, T. (1973) "Controlled Preferential Etching Technology," in *Semiconductor Silicon 1973*, Chicago pp. 327–38.
[301] Murarka, S.P., and Retajczyk, T.F.J. (1983) "Effect of Phosphorous Doping on Stress in Silicon and Polycrystalline Silicon," *J. Appl. Phys.* **54**, pp. 2069–72.
[302] Nakamura, M., Hoshino, S., and Muro, H. (1985) "Monolithic Sensor Device for Detecting Mechanical Vibration," in *Densi Tokyo, 24 (IEE Tokyo Section*, pp. 87–88.
[303] Nathanson, H.C., Newell, W.E., Wickstrom, R.A., and Davis, J.R. (1967) "The Resonant Gate Transistor," *IEEE Trans. Electron Devices* **ED-14**, pp. 117–33.
[304] National Semiconductor (1974) "Transducers, Pressure, and Temperature," catalog, Sunnyvale, CA.
[305] Neudeck, G.W., et al. (1990) "Three Dimensional Devices Fabricated by Silicon Epitaxial Lateral Overgrowth," *J. Electron. Mater.* **19**, pp. 1111–17.

[306] Nguyen, C.T.-C. (1988) "Frequency-Selective MEMS for Miniaturized Communication Devices," *in Aerospace Conference, Snowmass, Colo.: IEEE* **1**, pp. 445–60.
[307] Nikanorov, S.P., Burenkov, Y.A., and Stepanov, A.V. (1972) "Elastic Properties of Silicon," *Sov. Phys.Solid State* **13**, pp. 2516–18.
[308] Nikpour, B., Landsberger, L.M., Hubbard, T.J., Kahrizi, M., and Iftimie, A. (1998) "Concave Corner Compensation between Vertical (010)–(001) Planes Anisotropically Etched in Si(100)," *Sensor. Actuator. A* **66**, p. 299.
[309] Nishioka, T., Shinoda, Y., and Ohmachi, Y. (1985) "Raman Microprobe Analysis of Stress in Ge and GaAs/Ge on Silicon Dioxide-Coated Silicon Substrates," *J. Appl. Phys.* 57, pp. 276–81.
[310] North, J.C., McGahan, T.E., Rice, D.W., and Adams, A.C. (1978) "Tapered Windows in Phosphorous-Doped Silicon Dioxide by Ion Implantation," *IEEE Trans. Electron Devices* **ED-25**, pp. 809–12.
[311] Noworolski, J.M., Klaassen, E., Logan, J., Petersen, K., and Maluf, N. (1995) "Fabrication of SOI Wafers with Buried Cavities Using Silicon Fusion Bonding and Electrochemical Etchback," in *8th International Conference on Solid-State Sensors and Actuators (Transducers '95)*, Stockholm, pp. 71–74.
[312] Nunn, T., and Angell, J. (1975) "An IC Absolute Pressure Transducer with Built-in Reference Chamber," in *Workshop on Indwelling Pressure Transducers and Systems*, Cleveland, pp. 133–36.
[313] Obermeier, E. (1995) "High Temperature Microsensors Based on Polycrystalline Diamond Thin Films," in *8th International Conference on Solid-State Sensors and Actuators (Transducers '95)*, Stockholm, pp. 178–81.
[314] Obermeier, E., and Kopystynski, P. (1992) "Polysilion as a Material for Microsensor Applications," *Sensor. Actuator. A* **A30**, pp. 149–55.
[315] Oden, P.I., Chen, G.Y., Steele, R.A., Warmack, R.J., and Thundat, T. (1996) "Viscous Drag Measurements Utilizing Microfabricated Cantilevers," *Appl. Phys. Lett.* **68**, pp. 1465–69.
[316] Offereins, H.L., Sandmaier, H., Folkmer, B., Steger, U., and Lang, W. (1991) "Stress Free Assembly Technique for a Silicon Based Pressure Sensor," in *6th International Conference on Solid-State Sensors and Actuators (Transducers '91)*, San Francisco, pp. 986–89.
[317] Ohwada, K., Negoro, Y., Konaka, U., and Oguchi, T. (1995) "Groove Depth Uniformization in (110) Si Anisotropic Etching by Ultrasonic Wave and Application to Accelerometer Fabrication," in *Proceedings: IEEE Micro Electro Mechanical Systems Conference*, Amsterdam, pp. 100–5.
[318] O'Neill, P. (1980) "A Monolithic Thermal Converter," *Hewlett-Packard J.* **31**, pp. 12–13.
[319] Orpana, M., and Korhonen, A.O. (1991) "Control of Residual Stress in Polysilicon Thin Films by Heavy Doping in Surface Micromachining," in *6th International Conference on Solid-State Sensors and Actuators (Transducers '91)*, San Francisco, pp. 957–60.
[320] O'Shea, S.J., Welland, M.E., Brunt, T.A., Ramadan, A.R., and Rayment, T. (1996) *J. Vac. Sci. Technol.* **B14**, p. 1383.
[321] Palik, E.D., Bermudez, V.M., and Glembocki, O.J. (1985) "Ellipsometric Study of the Etch-Stop Mechanism in Heavily Doped Silicon," *J. Electrochem. Soc.* **132**, pp. 135–41.
[322] Palik, E.D., Faust, J.W., Gray, H.F., and Green, R.F. (1982) "Study of the Etch-Stop Mechanism in Silicon," *J. Electrochem. Soc.* **129**, pp. 2051–59.
[323] Palik, E.D., Glembocki, O.J., and Heard, J.I. (1987) "Study of Bias-Dependent Etching of Si in Aqueous KOH," *J. Electrochem. Soc.* **134**, pp. 404–9.
[324] Palik, E.D., Glembocki, O.J., and Stahlbush, R.E. (1988) "Fabrication and Characterization of Si Membranes," *J. Electrochem. Soc.* **135**, pp. 3126–34.
[325] Palik, E.D., Gray, H.F., and Klein, P.B. (1983) "A Raman Study of Etching Silicon in Aqueous KOH," *J. Electrochem. Soc.* **130**, pp. 956–59.
[326] Peeters, E. (1994) Process Development for 3D Silicon Microstructures, with Application to Mechanical Sensor Design, Ph.D. thesis, Catholic University of Louvain, Belgium.
[327] Peeters, E., Lapadatu, D., Sansen, W., and Puers, B. (1993a) "PHET: An Electrodeless Photovoltaic Electrochemical Etch-Stop Technique," in *7th International Conference on Solid-State Sensors and Actuators (Transducers '93)*, Yokohama, pp. 254–57.

[328] Peeters, E., Lapadatu, D., Sansen, W., and Puers, B. (1993b) "Developments in Etch-Stop Techniques," presented at *4th European Workshop on Micromechanics (MME '93)*, Neuchatel, Switzerland.
[329] Petersen, K., Gee, D., Pourahmadi, F., Craddock, R., Brown, J., and Christel, L. (1991) "Surface Micromachined Structures Fabricated with Silicon Fusion Bonding," in *6th International Conference on Solid-State Sensors and Actuators (Transducers '91)*, San Francisco, pp. 397–99.
[330] Petersen, K.E. (1982) "Silicon as a Mechanical Material," *Proceedings of the IEEE* 70, pp. 420–57.
[331] Pfann, W.G. (1961) "Improvement of Semiconducting Devices by Elastic Strain," *Solid State Electron.* 3, pp. 261–67.
[332] Pister, K.S.J. (1992) "Hinged Polysilicon Structures with Integrated CMOS TFTs," in *Technical Digest: 1992 Solid State Sensor and Actuator Workshop*, Hilton Head Island, SC, pp. 136–39.
[333] Pliskin, W.A. (1977) "Comparison of Properties of Dielectric Films Deposited by Various Methods," *J. Vac. Sci. Technol.* **14**, pp. 1064–81.
[334] Pool, R. (1988) "Microscopic Motor Is a First Step," *Res. News* October, pp. 379–80.
[335] Pourahmadi, F., Christel, L., and Petersen, K. (1992) "Silicon Accelerometer with New Thermal Self-Test Mechanism," in *Technical Digest: 1992 Solid State Sensor and Actuator Workshop*, Hilton Head Island, SC, pp. 122–25.
[336] Pratt, R.I., Johnson, G.C., Howe, R.T., and Chang, J.C. (1991) "Micromechanical Structures for Thin Film Characterization," in *6th International Conference on Solid-State Sensors and Actuators (Transducers '91)*, San Francisco, pp. 205–8.
[337] Pratt, R.I., Johnson, G.C., Howe, R.T., and Nikkel, D.J.J. (1992) "Characterization of Thin Films Using Micromechanical Structures," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **276**, pp. 197–202.
[338] Price, J.B. (1973) "Anisotropic Etching of Silicon with KOH-H_2O-Isopropyl Alcohol," in *Semiconductor Silicon 1973*, Chicago, pp. 339–53.
[339] Puers, B., and Sansen, W. (1990) "Compensation Structures for Convex Corner Micromachining in Silicon," *Sensor. Actuator. A* **A23**, pp. 1036–41.
[340] Puers, R. (1991) "Mechanical Silicon Sensors at K.U. Leuven," in *Proceedings: Themadag Sensoren*, Rotterdam, pp. 1–8.
[341] Pugacz-Muraszkiewicz, I.J., and Hammond, B.R. (1977) "Application of Silicates to the Detection of Flaws in Glassy Passivation Films Deposited on Silicon Substrates," *J. Vac. Sci Technol.* **14**, pp. 49–53.
[342] Raley, N.F., Sugiyama, F., and Duzer, T.V. (1984) "(100) Silicon Etch-Rate Dependence on Boron Concentration in Ethylenediamine-Pyrocatechol-Water Solutions," *J. Electrochem. Soc.* **131**, pp. 161–71.
[343] Reay, R.J., Klaassen, E.H., and Kovacs, G.T.A. (1994) "Thermally and Electrically Isolated Single-Crystal Silicon Structures in CMOS Technology," *IEEE Electron Device Lett.* **15**, pp. 309–401.
[344] Rehrig, D.L. (1990) "In Search of Precise Epi Thickness Measurements," *Semicond. Int.* **13**, pp. 90–95.
[345] Reisman, A., Berkenbilt, M., Chan, S.A., Kaufman, F.B., and Green, D.C. (1979) "The Controlled Etching of Silicon in Catalyzed Ethylene-Diamine-Pyrocathechol-Water Solutions," *Electrochem. Soc.* **126**, pp. 1406–14.
[346] Retajczyk, T.F.J., and Sinha, A.K. (1980) "Elastic Stiffness and Thermal Expansion Coefficients of Various Refractory Silicides and Silicon Nitride Films," *Thin Solid Films* **70**, pp. 241–47.
[347] Robbins, H., and Schwartz, B. (1959) "Chemical Etching of Silicon: 1. The System, HF, HNO_3, and H_2O," *J. Electrochem. Soc.* **106**, pp. 505–8.
[348] Robbins, H., and Schwartz, B. (1960) "Chemical Etching of Silicon: 2. The System HF, HNO_3, H_2O, and $HC_2C_3O_2$," *J. Electrochem. Soc.* **107**, pp. 108–11.
[349] Rodgers, T.J., Hiltpold, W.R., Frederick, B., Barnes, J.J., Jenné, F.B., and Trotter, J.D. (1977) "VMOS Memory Technology," *IEEE J. Solid-State Circuits* SC-**12**, pp. 515–23.
[350] Rodgers, T.J., Hiltpold, W.R., Zimmer, J.W., Marr, G., and Trotter, J.D. (1976) "VMOS ROM," *IEEE J. Solid-State Circuits* SC-**11**, pp. 614–22.
[351] Rosler, R.S., "The Evolution of Commercial Plasma Enhanced CVD Systems," *Solid State Technol.* June, pp. 67–71.

[352] Ross, M., and Pister, K. (1994) "Micro-Windmill for Optical Scanning and Flow Measurement," in *Eurosensors 8 (Sens. Actuators A)*, Toulouse, France, pp. 576–79.

[353] Routkevitch, D., Govyadinov, A., and Mardilovich, P. (2000) "High Aspect Ratio, High Resolution Ceramic Mems," in *2000 International Mechanical Engineering Congress and Exposition*, pp. 1–6.

[354] Roy, S., McIlwain, A.K., DeAnna, R.G., Fleischman, A.J., Burla, R.K., Zorman, C.A., and Mehregany, M. (2000) "SiC Resonator Devices for High Q and High Temperature Applications," in *Solid-State Sensor and Actuator Workshop*, Transducers Research Foundation, Hilton Head Island, SC, pp. 22–25.

[355] Sakimoto, M., Yoshihara, H., and Ohkubo, T. (1982) "Silicon Nitride Single-Layer X-ray Mask," *J. Vac. Sci. Technol.* **21**, pp. 1017–21.

[356] Samaun, S., Wise, K.D., and Angell, J.B. (1973) "An IC Piezoresistive Pressure Sensor for Biomedical Instrumentation," *IEEE Trans. Biomed. Eng.* **20**, pp. 101–9.

[357] Sandifer, J.R., and Voycheck, J.J. (1999) "A Review of Biosensor and Industrial Applications of pH-ISFETs and an Evaluation of Honeywell's 'DuraFET,'" *Mikrochim. Acta* **131**, pp. 91–98.

[358] Sandmaier, H., Offereins, H.L., Kuhl, K., and Lang, W. (1991) "Corner Compensation Techniques in Anisotropic Etching of (100)-Silicon Using Aqueous KOH," in *6th International Conference on Solid-State Sensors and Actuators (Transducers '91)*, San Francisco, pp. 456–59.

[359] Saro, P.M., and van Herwaarden, A.W. (1986) "Silicon Cantilever Beams Fabricated by Electrochemically Controlled Etching for Sensor Applications," *J. Electrochem. Soc.* **133**, pp. 1722–29.

[360] Scheeper, P.R., Olthuis, W., and Bergveld, P. (1991) "Fabrication of a Subminiature Silicon Condenser Microphone Using the Sacrificial Layer Technique," in *6th International Conference on Solid-State Sensors and Actuators (Transducers '91)*, San Francisco, pp. 408–11.

[361] Scheeper, P.R., Olthuis, W., and Bergveld, P. (1994) "The Design, Fabrication, and Testing of Corrugated Silicon Nitride Diaphragms," *J. Microelectromech. Syst.* **3**, pp. 36–42.

[362] Schimmel, D.G. (1979) "Defect Etch for (100) Silicon Evaluation", *J. Electrochem. Soc.* **126**, p. 479.

[363] Schimmel, D.G., and Elkind, M.J. (1973) "An Examination of the Chemical Staining of Silicon," *J. Electrochem. Soc.* **125**, pp. 152–55.

[364] Schnable, G.L., and Schmidt, P.F. (1976) "Applications of Electrochemistry to Fabrication of Semiconductor Devices," *J. Electrochem. Soc.* **123**, pp. 310C–15C.

[365] Schnakenberg, U., Benecke, W., and Lochel, B. (1990) "NH_4OH-Based Etchants for Silicon Micromachining," *Sensor. Actuator. A* **A23**, pp. 1031–35.

[366] Schubert, P.J., and Neudeck, G.W. (1990) "Confined Lateral Selective Epitaxial Growth of Silicon for Device Fabrication," *IEEE Electron Device Lett.* **11**, pp. 181–83.

[367] Schumacher, A., Wagner, H.-J., and Alavi, M. (1994) "Mit Laser und Kalilauge," *Technische Rundschau* **86**, pp. 20–23.

[368] Schwartz, B., and Robbins, H. (1961) "Chemical Etching of Silicon-III: A Temperature Study in the Acid System," *J. Electrochem. Soc.* **108**, pp. 365–72.

[369] Schwartz, B., and Robbins, H. (1976) "Chemical Etching of Silicon-IV: Etching Technology," *J. Electrochem. Soc.* **123**, pp. 1903–9.

[370] Searson, P.C., Prokes, S.M., and Glembocki, O.J. (1993) "Luminescence at the Porous Silicon/Electrolyte Interface," *J. Electrochem. Soc.* **140**, pp. 3327–31.

[371] Seetharaman, S., Ke-Qin, H., and Madou, M. (2000) "Microactuators toward Microvalves for Responsive Controlled Drug Delivery," *Sensor. Actuator. B* **67**, pp. 149–60.

[372] Seidel, H. (1986) "Der Mechanismus des Siliziumätzens in alkalischen Lösungen", Ph.D. thesis, FU Berlin, Germany.

[373] Seidel, H. (1987) "The Mechanism of Anisotropic Silicon Etching and Its Relevance for Micromachining," in *Digest of Technical Papers, Transducers '87, 4th Intl. Conf. Solid-State Sensors and Actuators*, pp. 120–25.

[374] Seidel, H. (1989) "Nasschemische Tiefenatztechnik," in *Mikromechanik*, Heuberger, A., ed., Springer Verlag, Heidelberg.

[375] Seidel, H. (1990) "The Mechanism of Anisotropic Electrochemical Silicon Etching in Alkaline Solutions," in *Technical Digest: 1990 Solid State Sensor and Actuator Workshop*, Hilton Head Island, SC, pp. 86–91.

[376] Seidel, H., and Csepregi, L. (1988) "Advanced Methods for the Micromachining of Silicon," in *Technical Digest: 7th Sensor Symposium*, Tokyo, pp. 1–6.
[377] Seidel, H., Csepregi, L., Heuberger, A., and Baumgartel, H. (1990a) "Anisotropic Etching of Crystalline Silicon in Alkaline Solutions: 2. Influence of Dopants," *J. Electrochem. Soc.* 137, pp. 3626–32.
[378] Seidel, H., Csepregi, L., Heuberger, A., and Baumgartel, H. (1990b) "Anisotropic Etching of Crystalline Silicon in Alkaline Solutions: 1. Orientation Dependence and Behavior of Passivation Layers," *J. Electrochem. Soc.*, **137**, pp. 3612–26.
[379] Sekimoto, M., Yoshihara, H., and Ohkubo, T. (1982) "Silicon Nitride Single-Layer X-ray Mask," *J. Vac. Sci. Technol.* **21**, pp. 1017–21.
[380] Senturia, S. (1987) "Can We Design Microrobotic Devices Without Knowing the Mechanical Properties of Materials?" in *Proceedings: IEEE Micro Robots and Teleoperators Workshop*, Hyannis, MA, pp. 3/1–5.
[381] Senturia, S.D., and Howe, R.T. (1990) Mechanical Properties and CAD, lecture notes, Massachusetts Institute of Technology.
[382] Sharpe, W.N., Yuan, B., Vaidyanathan, R., and Edwards, R.L. (1997) "Measurements of Young's Modulus, Poisson's Ratio, and Tensile Strength of Polysilicon," in *Tenth IEEE International Workshop on Microelectromechanical Systems*, Nagoya, Japan, pp. 424–29.
[383] Shengliang, Z., Zongmin, Z., and Enke, L. (1987) "The NH_4F Electrochemical Etching Method of Silicon Diaphragm for Miniature Solid-State Pressure Transducer," in *4th International Conference on Solid-State Sensors and Actuators (Transducers '87)*, Tokyo, pp. 130–33.
[384] Shimbo, M., Furukawa, K., and Tanzawa, K. (1986) "Silicon-to-Silicon Direct Bonding Method," *J. Appl. Phys.* **60**, pp. 2987–89.
[385] Shimizu, T., and Ishihara, S. (1995) "Effect of SiO_2 Surface Treatment on the Solid-Phase Crystallization of Amorphous Silicon Films," *J. Electrochem. Soc.* **142**, pp. 298–302.
[386] Shockley, W. (1963) "Method of Making Thin Slices of Semiconductive Material," U.S. Patent 3,096,262.
[387] Singer, P. (1992) "Film Stress and How to Measure It," *Semicond. Int.* **15**, pp. 54–58.
[388] Sinha, A.K., and Smith, T.E. (1978) "Thermal Stresses and Cracking Resistance of Dielectric Films," *J. Appl. Phys.* **49**, pp. 2423–26.
[389] Sirtl, E., and Adler, A. (1961) "Chromsaure-Flusssaure Als Spezifisches System Zur Atzgrubenentwicklung Auf Silizium", *Z. Metallkd.* **52**, p. 529.
[390] Smith, C.S. (1954) "Piezoresistance Effect in Germanium and Silicon," *Phys. Rev.* **94**, pp. 42–49.
[391] Smith, J., Montague, S., Sniegowski, J., and McWhorter, P. (1995) "Embedded Micromechanical Devices for Monolithic Integration of MEMs with CMOS," in *Technical Digest: IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM '95)*, Washington, DC, pp. 609–12.
[392] Smith, R.L., and Collins, S.D. (1990) "Thick Films of Silicon Nitride," *Sensor. Actuator. A* **A23**, pp. 830–34.
[393] Spear, W.E., and Comber, P.G.L. (1975) "Substitutional Doping of Amorphous Silicon," *Solid State Commun.* **17**, pp. 1193–96.
[394] Spiering, V.L., Bouwstra, S., Burger, J., and Elwenspoek, M. (1993) "Membranes Fabricated with a Deep Single Corrugation for Package Stress Reduction and Residual Stress Relief," in *4th European Workshop on Micromechanics (MME '93)*, Neuchatel, Switzerland, pp. 223–27.
[395] Spiering, V.L., Bouwstra, S., Spiering, R.M.E.J., and Elwenspoek, M. (1991) "On-Chip Decoupling Zone for Package-Stress Reduction," in *6th International Conference on Solid-State Sensors and Actuators (Transducers '91)*, San Francisco, pp. 982–85.
[396] Steinsland, E., Nese, M., Hanneborg, A., Bernstein, R.W., Sandmo, H., and Kittilsland, G. (1995) "Boron-Etch Stop in TMAH Solutions," in *Proc. Transducers '95, 8th Int. Conf. Solid-State Sensors and Actuators*, Stockholm, pp. 190–93.
[397] Stoller, A.I. (1970) "The Etching of Deep Vertical-Walled Patterns in Silicon," *RCA Rev.* **31**, pp. 271–75.
[398] Stoller, A.I., Speers, R.F., and Opresko, S. (1970) "A New Technique for Etch Thinning Silicon Wafers," *RCA Rev.* **31**, pp. 265–70.
[399] Stoller, A.I., and Wolff, N.E. (1966) "Isolation Techniques for Integrated Circuits," in *Proceedings: Second International Symposium on Microelectronics*, Munich, 1966.

[400] Sugiyama, S., Kawakata, K., Abe, M., Funabashi, H., and Igarashi, I. (1987) "High-Resolution Silicon Pressure Imager with CMOS Processing Circuits," in *4th International Conference on Solid-State Sensors and Actuators (Transducers '87)*, Tokyo, pp. 444–47.

[401] Sugiyama, S., Suzuki, T., Kawahata, K., Shimaoka, K., Takigawa, M., and Igarashi, I. (1986) "Micro-Diaphragm Pressure Sensor," in *Technical Digest: IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM '86)*, pp. 184–87.

[402] Sundaram, K.B., and Chang, H.-W. (1993) "Electrochemical Etching of Silicon by Hydrazine," *J. Electrochem. Soc.* **140**, pp. 1592–97.

[403] Suzuki, K., Shimoyama, I., and Miura, H. (1994) "Insect-Model Based Microrobot with Elastic Hinges," *J. Microelectromech. Syst.* **3**, pp. 4–9.

[404] Tabata, O., Asahi, R., Funabashi, H., Shimaoka, K., and Sugiyama, S. (1992) "Anisotropic Etching of Silicon in TMAH Solutions," *Sensor. Actuator. A* **A34**, pp. 51–57.

[405] Tabata, O., Asahi, R., and Sugiyama, S. (1990) "Anisotropic Etching with Quarternary Ammonium Hydroxide Solutions," in *Technical Digest: 9th Sensor Symposium*, Tokyo, pp. 15–18.

[406] Tabata, O., Asahi, R., and Sugiyama, S. (1995) "pH-Controlled TMAH Etchants for Silicon Micromachining," in *8th International Conference on Solid-State Sensors and Actuators (Transducers '95)*, Stockholm, pp. 83–86.

[407] Takebe, T., Yamamoto, T., Fujii, M., and Kobayashi, K. (1993) "Fundamental Selective Etching Characteristics of HF + H_2O_2 + H_2O Mixtures for GaAs," *J. Electrochem. Soc.* **140**, pp. 1169–80.

[408] Takeshima, N., Gabriel, K.J., Ozaki, M., Takahashi, J., Horiguchi, H., and Fujita, H. (1991) "Electrostatic Parallelogram Actuators," in *6th International Conference on Solid-State Sensors and Actuators (Transducers '91)*, San Francisco, pp. 63–66.

[409] Tan, T.Y., Foll, H., and Hu, S.M. (1981) "On the Diamond-Cubic to Hexagonal Phase Transformation in Silicon," *Phil. Mag. A* **44**, pp. 127–40.

[410] Tang, W.C., Nguyen, T.-C.H., and Howe, R.T. (1989a) "Laterally Driven Polysilicon Resonant Microstructures," in *Proceedings: IEEE Micro Electro Mechanical Systems (MEMS '89)*, Salt Lake City, pp. 53–59.

[411] Tang, W.C., Nguyen, T.H., and Howe, R.T. (1989b) "Laterally Driven Polysilicon Resonant Microstructures," *Sensor. Actuator.* **20**, pp. 25–32.

[412] Tang, W.C.K. (1990) Electrostatic Comb Drive for Resonant Sensor and Actuator Applications, Ph.D. thesis, University of California, Berkeley.

[413] Tenney, A.S., and Ghezzo, M. (1973) "Etch Rates of Doped Oxides in Solutions of Buffered HF," *J. Electrochem. Soc.* **120**, pp. 1091–95.

[414] Texas Instruments, "Thermal Character Print Head," Texas Instruments, Austin, TX.

[415] Thaysen, J., Boisen, A., Hansen, O., and Bouwstra, S. (2000) "Atomic Force Microscopy Probe with Piezoresistive Read-Out and a Highly Symmetrical Wheatstone Bridge Arrangement," *Sensor. Actuator., A* **83**, pp. 47–53.

[416] Theunissen, M.J., Apples, J.A., and Verkuylen, W.H.C.G. (1970) "Applications of Preferential Electrochemical Etching of Silicon to Semiconductor Device Technology," *J. Electrochem. Soc.* **117**, pp. 959–65.

[417] Theunissen, M.J., Apples, J.A., and Verkuylen, W.H.C.G. (1972) "Etch Channel Formation during Anodic Dissolution of n-Type Silicon in Aqueous Hydrofluoric Acid," *J. Electrochem. Soc.* **119**, pp. 351–60.

[418] Thundat, T., Bottomley, L.A., Meller, S., Velander, W.H., and Tassell, R.V. (2001) "Microcantilever Immunosensors," in *Immunoassays: Methods and Protocols*, Ghindilis, A.L., Pavlov, A.R., and Atanajov, P.B., eds., Humana Press, Totowa, NJ.

[419] Thundat, T., Chen, G.Y., Warmack, R.J., Allison, D.P., and Wachter, E.A., "Vapor Detection Using Resonating Microcantilevers," *Anal. Chem.* **67**, pp. 519–21.

[420] Thundat, T., Oden, P.I., and Warmack, R.J. (1997) "Microcantilever Sensors," *Microscale Thermophys. Eng.* **1089–3954/97**, pp. 1:185–99.

[421] Thundat, T., Wachter, E.A., Sharp, S.L., and Warmack, R.J. (1995) "Detection of Mercury Vapor Using Resonating Cantilevers," *Appl. Phys. Lett.* **66**, pp. 1695–97.

[422] Timoshenko, S.P., and Woinowsky-Krieger, S. (1959) *Theory of Plates and Shells*, McGraw-Hill, New York.

[423] Tong, Q.-Y., Cha, G., Gafiteanu, R., and Gosele, U. (1994) "Low Temperature Wafer Direct Bonding," *J. Microelectromech. Syst.* 3, pp. 29–35.

[424] Tortonese, M., Barrett, R.C., and Quate, C.F. (1993) "Atomic Resolution with an Atomic Force Microscope Using Piezoresistive Detection," *Appl. Phys. Lett.* 62, pp. 834–36.

[425] Tortonese, M., Yamada, H., Barrett, R.C., and Quate, C.F. (1991) "Atomic Force Microscopy Using a Piezoresistive Cantilever," in *Proceedings: Transducers '91.*, IEEE, Piscataway, NJ, pp. 448–51.

[426] Tuck, B. (1975) "Review: The Chemical Polishing of Semiconductors," *J. Mater. Sci.* 10, pp. 321–39.

[427] Tuckerman, D.B., and Pease, R.F.W. (1981) "High-Performance Heat Sinking for VLSI," *IEEE Electron Device Lett.* EDL-2, pp. 126–29.

[428] Tufte, O.N., Chapman, P.W., and Long, D. (1962) "Silicon Diffused-Element Piezoresistive Diaphragms," *J. Appl. Phys.* 33, p. 3322.

[429] Turner, D.R. (1958) "Electropolishing Silicon in Hydrofluoric Acid Solutions," *J. Electrochem. Soc.* 105, pp. 402–8.

[430] Uhlir, A. (1956) "Electrolytic Shaping of Germanium and Silicon," *Bell Syst. Tech. J.* 35, pp. 333–47.

[431] Unagami, T. (1980) "Formation Mechanism of Porous Silicon Layer by Anodization in HF Solution," *J. Electrochem. Soc.* 127, pp. 476–83.

[432] van Dijk, H.J.A. (1972) "Method of Manufacturing a Semiconductor Device and Semiconductor Device Manufactured by Said Method," U.S. Patent 3,640,807.

[433] van Dijk, H.J.A., and de Jonge, J. (1970) "Preparation of Thin Silicon Crystals by Electrochemical Thinning of Epitaxially Grown Structures," *J. Electrochem. Soc.* 117, pp. 553–54.

[434] van der Drift, A. (1967) "Evolutionary Selection: A Principle Governing Growth Orientation in Vapour-Deposited Layers," *Philips Res. Rep.* 22, pp. 267–88.

[435] van Mullem, C.J., Gabriel, K.J., and Fujita, H. (1991) "Large Deflection Performance of Surface Micromachined Corrugated Diaphragms," in *6th International Conference on Solid-State Sensors and Actuators (Transducers '91)*, San Francisco, pp. 1014–17.

[436] Varadan, V.K., and P.J. McWhorter, eds., "Smart Electronics and MEMS," *Proceedings of the Smart Structures and Materials 1996 Meeting*, San Diego: SPIE 2722, pp. 46–54.

[437] Vinci, R.P., and Braveman, J.C. (1991) "Mechanical Testing of Thin Films," in *6th International Conference on Solid-State Sensors and Actuators (Transducers '91)*, San Francisco, pp. 943–48.

[438] von Recum, Andreas, F., Cooke and Francis, W. "Soft Tissue Implants with Micron Scale Surface Texture," U.S. Patents 4,871,366 and 4,846,834.

[439] Voronin, V.A., Druzhinin, A.A., Marjamora, I.I., Kostur, V.G., and Pankov, J.M. (1992) "Laser-Recrystallized Polysilicon Layers in Sensors," *Sensor. Actuator. A* A30, pp. 143–47.

[440] Waggener, H.A. (1970) "Electrochemically Controlled Thinning of Silicon," *Bell. Sys. Tech. J.* 49, pp. 473–75.

[441] Waggener, H.A., and Dalton, J.V. (1972) "Control of Silicon Etch Rates in Hot Alkaline Solutions by Externally Applied Potentials," *J. Electrochem. Soc.* 119, p. 236C.

[442] Waggener, H.A., Kragness, R.C., and Tyler, A.L. (1976a) "Anisotropic Etching for Forming Isolation Slots in Silicon Beam Leaded Integrated Circuits," in *Technical Digest: IEEE International Electron Devices Meeting*, Washington, DC, p. 68.

[443] Waggener, H.A., Krageness, R.C., and Tyler, A.L. (1967b) "Two-Way Etch," *Electronics* 40, p. 274.

[444] Walker, J.A., Gabriel, K.J., and Mehregany, M. (1991) "Mechanical Integrity of Polysilicon Films Exposed to Hydrofluoric Acid Solutions," *J. Electron. Mater.* 20, pp. 665–70.

[445] Watanabe, H., Ohnishi, S., Honma, I., Kitajima, H., Ono, H., Wilhelm, R.J., and Sophie, A.J.L. (1995) "Selective Etching of Phosphosilicate Glass with Low Pressure Vapor HF," *J. Electrochem. Soc.* 142, pp. 237–43.

[446] Watanabe, Y., Arita, Y., Yokoyama, T., and Igarashi, Y. (1975) "Formation and Properties of Porous Silicon and Its Applications," *J. Electrochem. Soc.* 122, pp. 1351–55.

[447] Weinberg, M., Bernstein, J., Borenstein, J., Campbell, J., Cousens, J., Cunningham, B., Fields, R., Greiff, P., Hugh, B., Niles, L., and Sohn, J. (1996) "Micromachining Inertial Instruments," in *Micromachining and Microfabrication Process Technology 2*, Austin, pp. 26–36.

[448] Weirauch, D.F. (1975) "Correlation of the Anisotropic Etching of Single-Crystal Silicon Spheres and Wafers," *J. Appl. Phys.* **46**, pp. 1478–83.

[449] Wen, C.P., and Weller, K.P. (1972) "Preferential Electro-Chemical Etching of p^+ Silicon in an Aqueous HF-H_2SO_4 Electrolyte," *J. Electrochem. Soc.* **119**, pp. 547–48.

[450] White, L.K. (1980) "Bilayer Taper Etching of Field Oxides and Passivation Layers," *J. Electrochem. Soc.* **127**, pp. 2687–93.

[451] Williams, K.R., and Muller, R.S. (1996) "Etch Rates for Micromachining Processes," *J. Electrochem. Soc.* **137**, pp. 3612–32.

[452] Wise, K.D., Robinson, M.G., and Hillegas, W.J. (1981) "Solid State Processes to Produce Hemispherical Components for Inertial Fusion Targets," *J. Vac. Sci. Technol.* **18**, pp. 1179–82.

[453] Wise, K.D., Robinson, M.G., and Hillegas, W.J. (1985) "Silicon Micromachining and Its Applications to High Performance Integrated Sensors," in *Micromachining and Micropackaging of Transducers*, Fung, C.D., Cheung, P.W., Ko, W.H., and Fleming, D.G. eds., Elsevier, New York, pp. 3–18.

[454] Wolf, S., and Tauber, R.N. (1987) *Silicon Processing for the VLSI Era*, Lattice Press, Sunset Beach.

[455] Wong, A. (1990) "Silicon Micromachining," viewgraphs presented in Chicago.

[456] Wong, S.M. (1978) "Residual Stress Measurements on Chromium Films by X-ray Diffraction Using the sin2 Y Method," *Thin Solid Films* **53**, pp. 65–71.

[457] Worthman, J.J., and Evans, R.A. (1965) "Young's Modulus, Shear Modulus, and Poisson's Ratio in Silicon and Germanium," *J. Appl. Phys.* **36**, pp. 153–56.

[458] Wu, T.H.T., and Rosler, R.S. (1992) "Stress in PSG and Nitride Films as Related to Film Properties and Annealing," *Solid State Technol.* May, pp. 65–71.

[459] Wu, X., and Ko, W.H. (1987) "A Study on Compensating Corner Undercutting in Anisotropic Etching of (100) Silicon," in *4th International Conference on Solid-State Sensors and Actuators (Transducers '87)*, Tokyo, pp. 126–29.

[460] Wu, X.P., Wu, Q.H., and Ko, W.H. (1985) "A Study on Deep Etching of Silicon Using EPW," in *3rd International Conference on Solid-State Sensors and Actuators (Transducers '85)*, Philadelphia, pp. 291–94.

[461] Wu, X.P., Wu, Q.H., and Ko, W.H. (1986) "A Study on Deep Etching of Silicon Using Ethylene-Diamine-Pyrocathechol-Water," *Sensor. Actuator.* **9**, pp. 333–43.

[462] Wu, X.-P., and Ko, W.H. (1989) "Compensating Corner Undercutting in Anisotropic Etching of (100) Silicon," *Sensor. Actuator.* **18**, pp. 207–15.

[463] Yamada, K., and Kuriyama, T. (1991) "A New Modal Mode Controlling Method for a Surface Format Surrounding Mass Acceleromenter," in *6th International Conference on Solid-State Sensors and Actuators (Transducers '91)*, San Francisco, pp. 655–58.

[464] Yamana, M., Kashiwazaki, N., Kinoshita, A., Nakano, T., Yamamoto, M., and Walton, W.C. (1990) "Porous Silicon Oxide Layer Formation by the Electrochemical Treatment of a Porous Silicon Layer," *J. Electrochem. Soc.* **137**, pp. 2925–27.

[465] Yang, K.H. (1984) "An Etch for Delineation of Defects in Silicon," *J. Electrochem. Soc.* **131**, pp. 1140–45.

[466] Yeh, H.J., and Smith, J.S. (1994a) "Fluidic Self-Assembly of Microstructures and Its Application to the Integration of GaAs on Si," in *IEEE International Workshop on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS '94)*, Oiso, Japan, pp. 279–84.

[467] Yeh, H.J., and Smith, J.S. (1994b) "Integration of GaAs Vertical-Cavity Surface-Emitting Laser on Si by Substrate Removal," *Appl. Phys. Lett.* **64**, pp. 1466–68.

[468] Yeh, R., Kruglick, E.J., and Pister, K.S.J. (1994) "Towards an Articulated Silicon Microrobot," in *ASME 1994, Micromechanical Sensors, Actuators, and Systems*, Chicago, pp. 747–54.

[469] Yi, Y.W., and Liu, C. (1999) "Magnetic Actuation of Hinged Microstructures," *J. Microelectromech. Syst.* **8**, pp. 10–17.

[470] Yoshida, T., Kudo, T., and Ikeda, K. (1992) "Photo-Induced Preferential Anodization for Fabrication of Monocrystalline Micromechanical Structures," in *Proceedings: IEEE Micro Electro Mechanical Systems (MEMS '92)*, Travemunde, Germany, pp. 56–61.

[471] Yun, W. (1992) A Surface Micromachined Accelerometer with Integrated CMOS Detection Circuitry, Ph.D. thesis, University of California, Berkeley.

[472] Zhang, L.M., Uttamchandani, D., and Culshaw, B. (1991) "Measurement of the Mechanical Properties of Silicon Microresonators," *Sensor. Actuator. A* **A29**, pp. 79–84, 1991.

[473] Zhang, M., Desai, T., and Ferrari, M. (1998) "Proteins and Cells on PEG Immobilized Silicon Surfaces Biomaterials," *Biomaterials* **19**, 953–60.

[474] Zhang, Q., Liu, L.L., and Li, Z. (1996) "A New Approach to Convex Corner Compensation for Anisotropic Etching of (100) Si in KOH," *Sensor. Actuator. A* **56**, p. 251.

[475] Zhang, X.G. (1991) "Mechanism of Pore Formation on n-Type Silicon," *J. Electrochem. Soc.* **138**, pp. 3750–56.

[476] Zhang, X.G., Collins, S.D., and Smith, R.L. (1989) "Porous Silicon Formation and Electropolishing of Silicon by Anodic Polarization in HF Solution," *J. Electrochem. Soc.* **136**, pp. 1561–65.

[477] Zhang, Y., and Wise, K.D. (1994) "Performance of Non-Planar Silicon Diaphragms under Large Deflections," *J. Microelectromech. Syst.* **3**, pp. 59–68.

[478] Zhang, Z.L., and MacDonald, N.C. (1993) "Fabrication of Submicron High-Aspect-Ratio GaAs Actuators," *J. Microelectromech. Syst.* **2**, pp. 66–73.

第 4 章　LIGA 及其微模压

Guangyao Jia
Marc J. Madou
University of California, Irvine

4.1　引言

LIGA 是德语 X 射线光刻（X-ray lithographie）、电铸（galvanoformung）和模压（abformtechnik）的缩写。该工艺包括一层厚的 X 射线光刻胶（从几微米到几厘米）、高能 X 射线辐射曝光和显影，以形成三维的光刻胶结构。接下来通过金属蒸镀，将金属填充到光刻胶模具结构中，再去除光刻胶，就得到独立的金属结构［IMM，1995］。该金属结构既可以作为最终的产品，又可以作为精密塑料模压的模具。模压好的塑料部件既可以作为最终的产品，又可以作为产品的牺牲模具（见图 4-1）。塑料模具保持与原光刻胶模具同样的图形和尺寸，但它满足无限循环生产环节中更快速更便宜的要求。塑料模具作为牺牲模具，通过再电铸得到金属部件或通过浇铸工艺得到陶瓷部件。

在所有可能的三维结构尺寸范围内，LIGA 可用来制造微结构（从微米到亚微米尺寸），LIGA 也可以用来制造微组装结构（从毫米到厘米尺寸），甚至可以作为微组装结构与“宏观世界”的连接器（如通过引线实现电气连接或通过气体的输入和输出实现物理连接）。

由于 LIGA 工艺昂贵，研究人员对其他微纳复制方法产生了浓厚的兴趣，如研究人员提出的准 LIGA 方法。准 LIGA 方法涉及到用其他替代方法来制作母板微模具，如用深反应离子刻蚀（DRIE）和紫外厚胶工艺来制作母板微模具。图 4-2 为制造微结构的光刻和复制工艺流程图。

微细加工技术是指加工微小部件的各种不同类型的微制造方法。通常微制造方法分为：基于 IC 批量生产的微制造方法和基于传统串行机械加工的微制造方法。LIGA 和准 LIGA 工艺介于传统串行机械加工的微制造方法和 IC 批量生产的微制造方法之间。LIGA 和准 LIGA 工艺具有不同材料各种形状的加工能力，使其更像传统机械加工，并通过光刻和高精度模具加工工艺，实现其他加工方法所不具有的高深宽比和高精度。

本章通过对 LIGA 发展的历史回顾，将分析图 4-1 和图 4-2 所描述的工艺流程。首先概述一下同步辐射光源的不同应用和特性；然后简要提出为优化 LIGA 工艺中 LIGA 掩膜版制造所要解决的关键问题；最后着重介绍 LIGA 和准 LIGA 工艺中两个最重要的工艺：导电和非导电金属淀积及塑料微模压。带弹性模具的微模压是软光刻的一种，由于其低成本和易于实现，已广泛应用在研究中。至于微塑料部件的键合，包括塑料焊接，用有机溶剂键合和热粘合剂键合，已在 Madou 2002 年出版的书中讨论过。

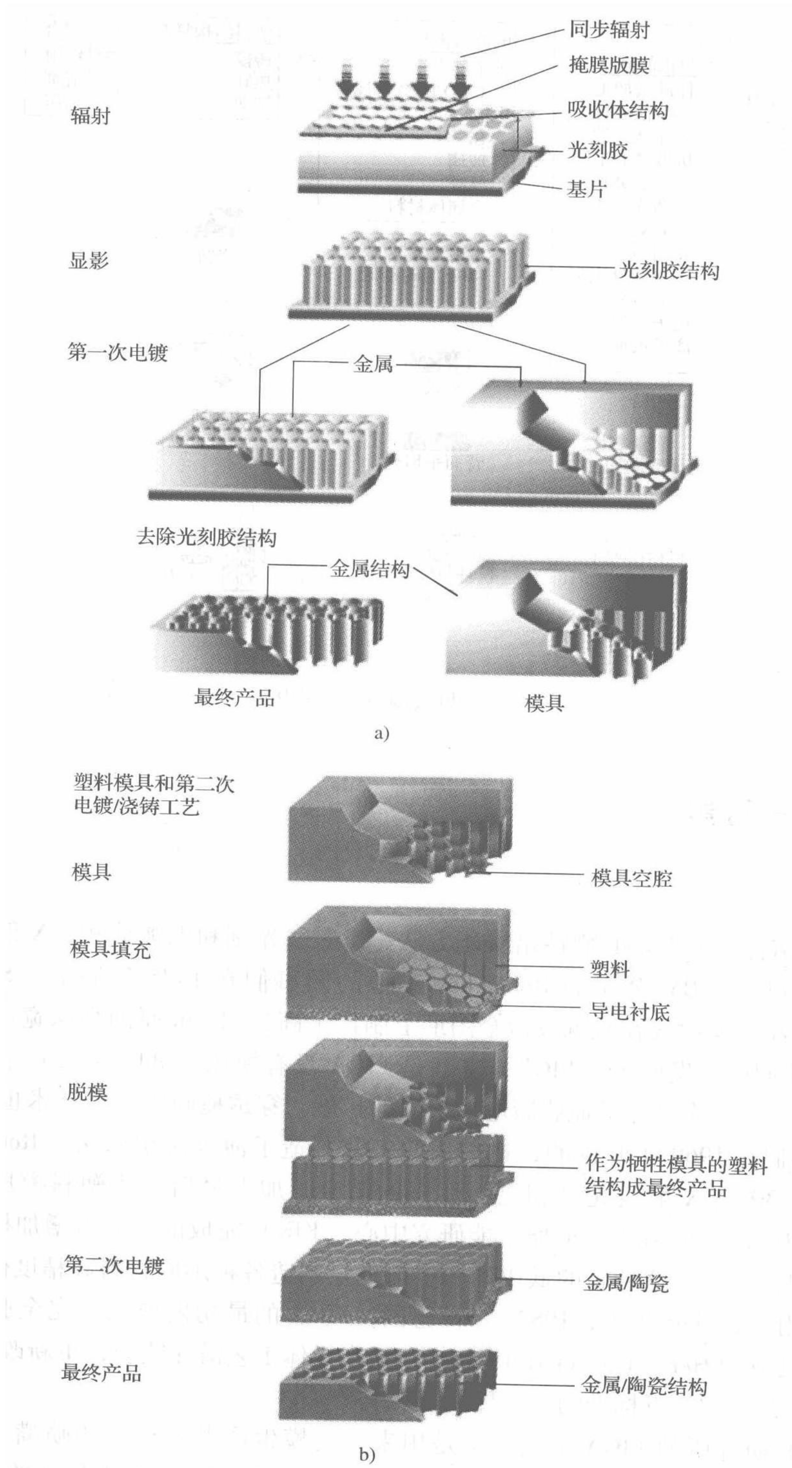


图 4-1

a）具有X射线深刻蚀光刻和第一次电镀的基本LIGA工艺 b）塑料模具和第二次电镀/浇铸工艺

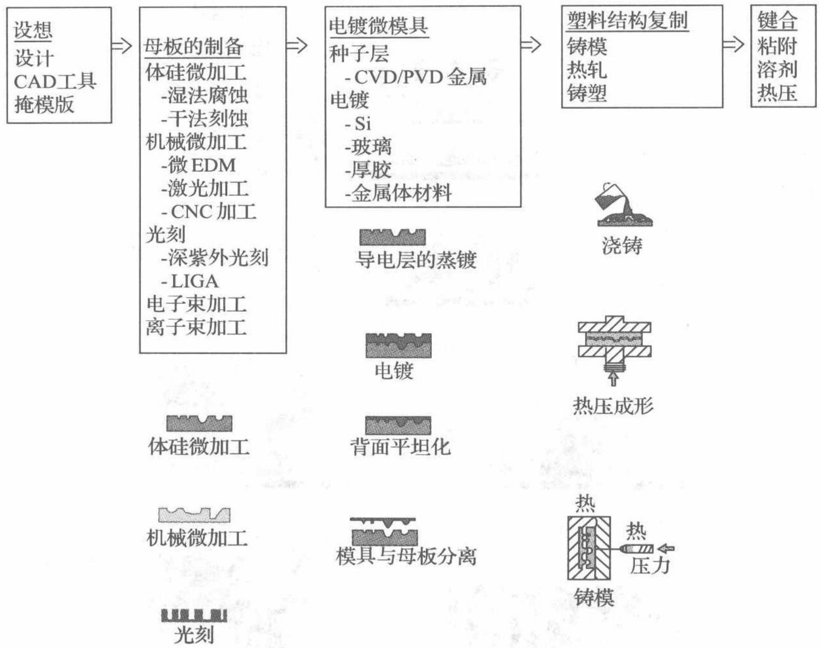


图 4-2 塑料微制造的流程图

4.2 LIGA—背景

4.2.1 历史

LIGA 技术结合了古埃及的牺牲蜡模压方法、X 射线光刻和电镀淀积。X 射线光刻及电镀淀积的结合最早由 IBM 公司的 Romankiw 和他的同事们在 1975 年完成 [Spiller et al., 1976]。这些作者靠 X 射线在光刻胶镀金图形上制作了高达 20μm 厚的高深宽比镀金金属结构。换言之，他们已经发明了“LIG”，也就是 LIGA 没有模压（abformung）[Spiller 等人, 1976]，IBM 的这个工作是穿透掩膜版电镀技术的扩展。穿透掩膜版电镀技术也是由 Romankiw 和他的同事们在 1969 年开创的，他们用此工艺制造了薄膜磁记录头 [Romankiw 等人, 1970]（见图 4-30）。X 射线光刻和电镀淀积的结合，加上最后一步塑料模压工艺，是由 Ehrfeld 等人于 1982 年在 Karlsruhe 原子能研究中心（KfK）完成的。靠着增加模压工艺，这些先驱者们认识到 LIGA 这种新的低成本和空前批量制造各种不同材料高精度微部件的方法会有广泛的应用 [Becker 等人, 1982]。在德国，LIGA 的最初发展几乎完全脱离半导体工业。在美国，已故的 Henry Guckel 在 1988 年根据半导体工艺潜在能力，重新改进了 LIGA 工艺，使 LIGA 工艺更加接近标准的半导体工艺。

起源于 KfK 研究所的 LIGA 工艺，本是用来大规模生产微米尺寸的喷嘴，以便提纯铀 235（见图 4-3）[Becker 等人, 1982]。德国研究小组使用了 2.5GeV 存储环的同步辐射光源来曝光 PMMA 光刻胶。

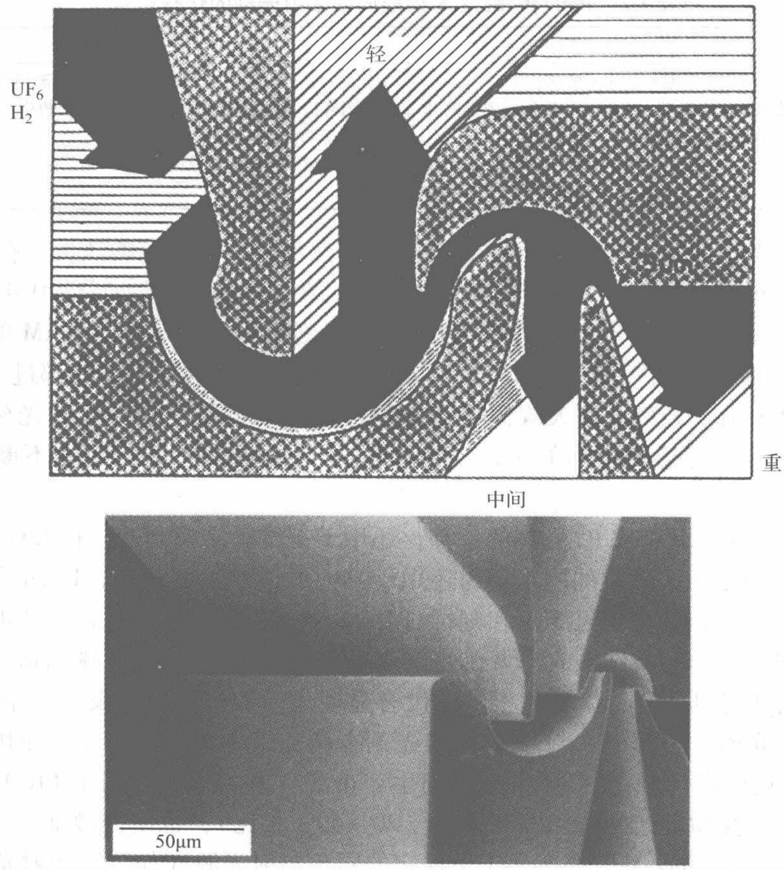


图4-3 用PMMA母板制造的分离铀235的微镍喷嘴的电镜照片。
此喷嘴代表了用LIGA技术制造的第一个实际产品

现在，全世界很多实验室在研究LIGA和准LIGA工艺，并致力于开发用于批量生产微精密部件的微模具的制造方法。在LIGA工艺中，模具是通过X射线光刻来制造的，但是它取决于微部件的尺寸、所要求的精度和制造成本，模具也可以通过电子束描写、数控机床加工、湿硅的体微加工、厚胶的紫外光刻、深反应离子刻蚀（DRIE）、超声切割、准分子激光加工、电火花加工（EDM）和激光切割（见图4-2）来制造。

4.2.2 同步加速器轨道辐射

4.2.2.1 导言

在LIGA工艺中，光刻是基于同步辐射光源的，同步辐射光源又称同步加速器轨道辐射光源（SOR）。光刻技术作为工业化手段，被用来制作大规模微电子电路，这些电路的特征线宽在亚微米量级［Waldo和Yanof，1991；Hill，1991］。同步辐射光源通过电子冲击和等离子源激发来产生X射线。它们放射大量可使用的高准直的X射线，因此具有更短的曝光时间和高产量。在集成电路制造中，X射线光刻的优缺点如表4-1所示。

表 4-1 用于 IC 制造 X 射线同步辐射光刻的优缺点

优点	缺点
光刻对光刻胶厚度、曝光时间、显影时间不敏感 没有背面散射，导致对基片的类型、反射率和形貌、图形的几何尺寸、近接方式、灰尘和污染不敏感 高分辨率 <0.2μm 高产出率	光刻对光刻胶不敏感（不太重要因为光源很强） X 射线掩膜版制造困难，昂贵高的起步投资 还没证明已成体系 涉及二氧化硅的辐射效应

尽管 X 射线光刻有突出的特征，但在 IC 业中仍然没有得到主流的认可。在 1991 年，专家们指出 X 射线光刻在 1995 年将用于 64-Mb DRAM 的制造，即大约 0.3 ~ 0.4μm 的临界尺寸（CDs）。他们还坚定地提出，到 1998 年 X 射线光刻将用于 256-Mb DRAM 的制造，即大约 0.2 ~ 0.3μm 的临界尺寸（CDs）[Waldo 和 Yanof，1991]。这两个时间都过了，但还是没有出现工业化的 X 射线光刻。在大规模集成电路应用中，不断改进的光学光刻超越了工业化的 X 射线光刻。但是毫无疑问的是，小规模的 X 射线光刻原型机还在不断地改进和使用中。

X 射线光刻不仅是下一代 IC 光刻的一种，还用于三维微结构制造。在 LIGA 工艺中，同步辐射仪用于光刻中，而 SOR 的同步辐射还用于其他的微制造。例如，Urisu 和他的同事探索使用同步辐射来激励化学气相淀积和刻蚀 [Urisu 和 Kyuragi，1987]。微细加工学家也希望为 X 射线光刻研究和发展作出的努力，使其用于 IC 主体工程的微机械制造。与集成电路相比，使用 X 射线光刻来制造微器件本身还没有显现大的商机。由于没有一个主要的 IC 生产线适合 X 射线光刻，因而很难判断 X 射线光刻在微加工中的价值，尤其是因为其他的廉价的微加工技术还没有像 IC 界那样大规模的生产市场。事实上因为用于 LIGA 的 X 射线波长比用于 IC 的 X 射线波长要更短（2 ~ 10Å 与 20 ~ 50Å 相比），也使得微细加工专家陷入困境。例如，在 IC 业中的软 X 射线产生于更便宜的同步辐射光源（如传递辐射光源）[Goedtkindt 等，1991]。非传统的 IC 材料也常用于 LIGA。X 射线掩膜版比 IC 掩膜版制造起来更困难。用以形成非垂直结构工艺，即 X 射线掩膜版的旋转和倾斜，将进一步加大了 LIGA 曝光的差别。所有这些因素使得开发 LIGA 变得困难。但是，如果给予足够的研究和开发资金，在未来 5 ~ 10 年内将有可能出现巨大的市场。这些市场可能在于制造具有严格要求的器件，这些要求包括高的分辨率、深宽比、结构的高度和结构的平行度。IT 领域里的光学运用似乎对早期产品有特别的吸引力。

到目前为止，正是因为利用这些同步辐射光源，研究小组才大获裨益。同步辐射光源具有很宽范围、连续可调、高度偏振和定向窄束的特点，它为原子和分子的共振提供了有力的探索工具。因为其他的光源，为这些应用提供不了满意的强度和能量扩展度。正如表 4-2 总结的那样，同步辐射光源除了用于 X 射线光刻以外，还可以用于结构和化学分析、显微技术、血管照相术，甚至新材料的制备。

表 4-2 X 射线同步辐射光源的应用

运用领域	所需要的设备和技术
结构分析 原子 分子	光电子频谱仪 吸收频谱仪

（续）

运 用 领 域	所需要的设备和技术
大分子	荧光频谱仪
蛋白质	衍射照相机
细胞	扫描电子显微镜
晶体	时间解析衍射仪
多晶	
化学分析	
追踪	光电子频谱仪
表面	二次离子质量频谱仪
体块	吸收/荧光频谱仪
	真空系统
显微镜	
光电子	光发射显微镜
X 射线	X 射线显微镜 SEM
	真空系统
微纳制造	
X 射线光刻	掩膜版制造
薄膜的光化学沉积	真空系统
刻蚀	LIGA 工艺
医学诊断	
射频图形	X 射线照相机和设备
拓朴图形	计算机辅助显示
光化学反应	真空系统
新材料的自备	气体操纵设备

资料来源：得到日本 NTT 公司许可（1991 年）。

4.2.2.2　同步辐射的技术

关于同步辐射光源，一些重要的概念，如同步磁体的弯曲半径、磁场强度、束电流、临界波长和总辐射功率，需要介绍。图 4-4 为 X 射线曝光系统的概略图。电子被导入圆环内，在那里它们的能量被保持在 106 ~ 109eV。图中的辐射圆锥形状是由于保持在电子同步加速器轨道或存储环内的环形电子加速而发射出的电磁辐射。从高能粒子的研究成果来看，这些沿环形电子轨道切线方向发出的辐射（韧致辐射）有一个最大电子能量值。韧致辐射妨碍了人们对原子核成分的研究，因为韧致辐射里的高能粒子冲撞核子。为使韧致辐射减到最小值，物理学家们一直期盼着有更大的同步辐射光源。在发射过程中，损失的能量在一个叫射频腔的地方得到补偿。在那里，电子被加速重新返回存储环内。电子的注入一天要进行几次，因为电流会由于泄漏而缓慢地衰减。对于 X 射线光刻应用来说，电子工程师们要求最大的 X 射线辐射以及小型的同步辐射光源（例如弯曲半径为 2m、采用超导材料的小型同步辐射光源）。这种同步辐射光源的运行成本主要在于需要液氦来制冷。如果能批量制造出高 T_c（临界温度，即在此温度下，超导材料的电阻值为零）的超导材料，小型的存储环将变得很有应用前景。图 4-4 中辐射圆锥的张角由式（4-1）决定：

$$\Theta \approx mc^2/E = 0.5/E \tag{4-1}$$

其中，E 是电子能量，单位是 GeV，Θ 的单位是 mrad。迎着辐射圆锥形状的张角为 Θ 的 X 射线线束方向上放置有曝光基片，用于图 4-4 所示的接收沿圆形电子轨道切线方向来的 X 射

线线束。在垂直方向上，X 射线线束强度呈高斯分布。已知张角 Θ，弯曲半径 R，从同步辐射光源到曝光基片的距离，则可以计算出垂直曝光高度。设 $E = 1\text{GeV}$，$\Theta = 1\text{mrad}$，$R = 10\text{m}$，则垂直曝光高度为 0.5cm。为了使垂直方向的曝光均匀，样品通常沿垂直方向通过一个精密移动台移动曝光，例如以 10mm/s 速度移动曝光，并且扫描距离为 100mm。通常样品上下往复运动曝光，直到所要的曝光剂量为止。值得一提的是，X 射线曝光是连续曝光，这使得制作一次性的 IC 和 MEMS 产品成为可能。干的 X 射线光刻胶压延或带有 X 射线光刻胶薄板，通过曝光线产生连续曝光，也就是使将来的“超批量”微制造生产成为可能（见图 4-4的插图）。

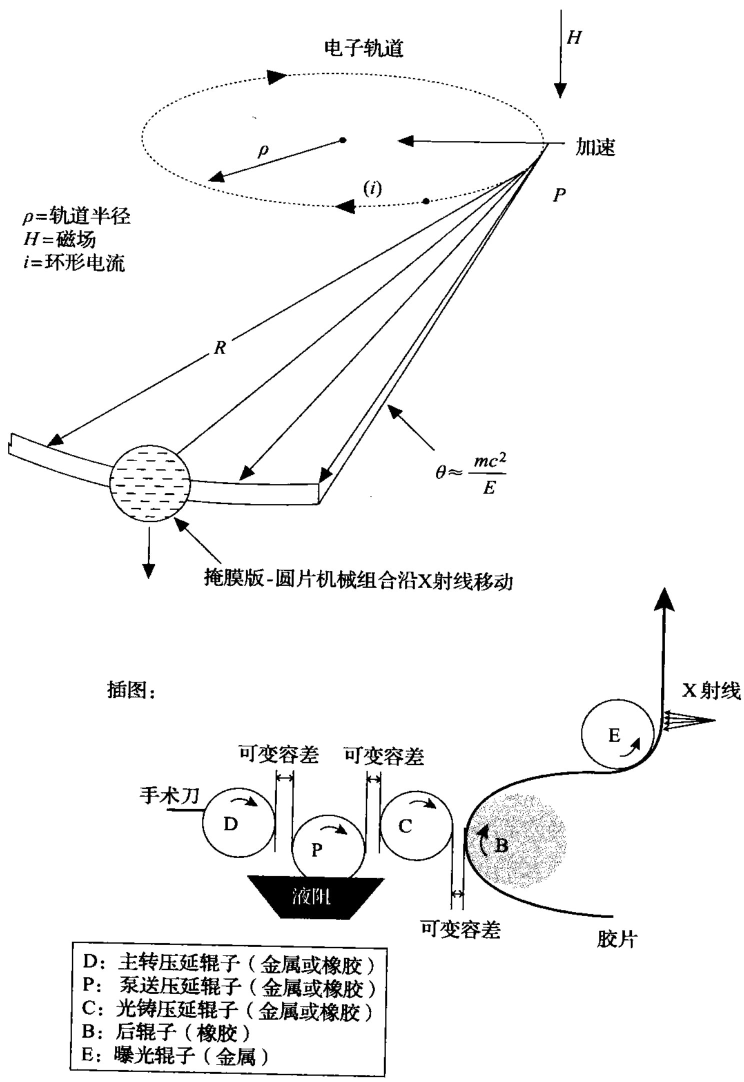


图 4-4 带同步辐射光源的 X 射线曝光系统概略图。插图为沿圆形电子轨道切线方向发出的 X 射线通过曝光线产生连续曝光的构想

式（4-1）中的电子能量 E 为：

$$E = 0.29979 B\rho \tag{4-2}$$

其中，B 为磁通密度，单位是 T，ρ 是辐射光源中环形电子轨道的半径，单位是 m。

总辐射功率 P（kW）由每绕行一周的电子能量损失计算而来，可用式（4-3）表示：

$$P = 88.47 E^4 I/\rho \tag{4-3}$$

其中，I 是束电流。

同步辐射的频谱是很宽的，没有特征峰值或线性增强，它的频谱分布从微波、红外、可见光、紫外，一直到 X 射线领域。临界波长 λ_c（单位为 Å），是以低于该波长的总辐射功率与高于该波长的总辐射功率相等时的波长来定义的，

$$\lambda_c = 5.59\rho/E^3 \tag{4-4}$$

由式（4-3）可知，总辐射功率与电子能量 E 的 4 次方成正比；由式（4-4）可知，临界波长 λ_c 随电子能量 E 的 3 次方向短波方向移动。

X 射线光刻胶上部所吸收的剂量与其下部所吸收的剂量变化要保持在较小的范围内，以保证光刻胶下部在充分曝光时，光刻胶上部不因剂量太大而被损伤。因为光刻胶的穿透深度随波长的减小而增加，所以在加工厚胶时要求很短的 X 射线波长。在 LIGA 中为了得到高深宽比的微结构，理想的临界波长是 2Å。KfK 研究所的 Bley 等设计出 LIGA 用的优化同步辐射光源。他们提出磁通密度 $B = 1.6285$T，电子能量 $E = 2.3923$GeV，圆形电子轨道的半径 $\rho = 4.9$m。应用这些参数，由式（4-4）计算出临界波长 $\lambda_c = 2$Å；由式（4-1）计算出辐射圆锥形状的张角 $\Theta = 0.2$mrad（实际上，由于电子束发射，张角为 0.3mrad）。

X 射线从圆形环出来到样品位置的曝光腔部分的传播都在高真空中进行。样品本身被放置在大气或氦气中。惰性气体可以防止曝光腔、掩膜版和样品被活性氧分子等侵蚀，而且惰性气体比空气导热更快，因为氦的热导率比空气高。在氦气的环境中，X 射线的强度损失比在空气中小 500 倍。铍窗口用于隔离高真空部分与惰性气体曝光腔部分。对于小于 1nm 的波长，铍窗口是透明的，即它是很优秀的 X 射线窗口。厚 25μm、直径小于 1in 的铍窗口可以抵抗一个大气压的压差。对于大面积曝光，已开发出直径大于 6in 的铍窗口。铍窗口在经过 X 射线曝光后会老化，要定期更换。

4.2.3 同步辐射光源设施

今天，建一座典型的仅用于 LIGA 的同步辐射光源设施需要花费 3000 万美元以上。很显然，人们倾向于选择其他产生强 X 射线的、花费更低的替代光源。日本 Ishikawajima-Harima 重工公司（IHI）就沿着这条思路建造了小型的同步辐射光源，它的线长 30ft，能量 800MeV（http：//www. ihi. co. jo/）。

到 1993 年底，八座非私人拥有的同步辐射光源设施在美国运行。第一座私有同步辐射光源设施也在 1991 年由位于纽约东 Fishkill 的 IBM 的先进半导体技术中心（ASTC）投入使用。表 4-3 列出了美国运行的八座同步辐射光源设施。

表 4-3 美国运行或将要运行的同步辐射光源设施

同步辐射光源设施	所属的研究所	网 址
APS	Argonne 国家实验室	http：//www. aps. anl. gov/
CHESS	康奈尔大学	http：//www. tn. cornell. edu/

（续）

同步辐射光源设施	所属的研究所	网　　址
NSLS	Brookhaven 国家实验室	http：//www. nsls. bnl. gov/
SSRL	斯坦福大学	http：//www. ssrl-slacstanford. edu/
SURF	国家标准技术研究所	http：//physics. nist. gov/MajResFac/SURF
SRC	Wisconsin-Madison 大学	http：//www. src. wisc. edu/
CAMD	路易斯安那州立大学	http：//www. camd. lsu. edu/
ALS	Lawrence Berkeley 实验室	http：//www-als. lbl. gov/

表4-3 列出的大部分同步辐射光源设施允许用于 LIGA 曝光。例如，1993 年 9 月，由 ARPA 发起，Wisconsin-Madison 大学同步辐射光源设施允许 Cronos 集成微系统公司、JDS Uniphase 公司和 MCNC 公司为 LIGA 工艺最初的共同用户（http：//www. memsrus. com/CIMS-main2ie. html）。路易斯安那州立大学的 CAMD 中心有三条专线为微细加工服务，Lawrence Berkeley 实验室的 ALS 也有一条微细加工线。像 Cronos 一样，Forschungszntrum Karlsruhe 公司也为 LIGA 共同用户提供服务。在德国，至少有三家公司在商业开发 LIGA 的应用，它们是 MicroParts公司（http：//www. micropart. de）、IMM 公司（http：//www. imm. uni-mainz. de）和 Forschungszntrum Karlsruhe 公司（即 KfK 公司）（http：//www. fzkde）；在美国，也有几家单位在商业开发 LIGA 的应用，它们是路易斯安那州立大学的 CAMD（http：//www. camd. lsu. edu/）、Baton Rouge 公司和 Mezzo System 公司（现在的 International Mezzo Technologies 公司，http：//www. mezzotech. biz/）。

4.3 LIGA 及准 LIGA 工艺

4.3.1 X 射线掩膜版

4.3.1.1 导言

X 射线掩膜版的制造是 X 射线光刻中最困难的任务之一。为使 X 射线充分透射，掩膜版的透射膜必须是低原子序数（Low-Z）的薄膜材料。X 射线掩膜版必须经得起多次曝光而不变形，可与样品对准，是高低不平的。图 4-5 给出了一种典型的 X 射线掩膜版以及它与基片组装好的示意图。X 射线掩膜版由三个主要部分组成：吸收体、透射膜、掩膜版框架。吸收体包含要转写到光刻胶的信息。吸收体的材料是高原子序数（High-Z）的材料（通常是金）图形化到低原子序数的透射膜。高原子序数的材料吸收 X 射线，而低原子序数的材料透过 X 射线。掩膜版框架与吸收体和透射膜坚固地构成一体，以便作为一体来装配和拆卸。

LIGA 用的 X 射线掩膜版与 IC 业掩膜版的要求有很大的不同，如表 4-4 所示［Ehrfeld 等人，1986］，特别是吸收体的厚度不同。由于光刻胶的灵敏度低和景深较大，在LIGA技术中为了获得较高的对比度（ >200），就需要很厚的吸收体（ >10μm 相对于 1μm）和很高透射率的透射膜（透射率 >80%）。另一个不同表现在透射膜和吸收体的辐射稳定性上。对常规的光学光刻来说，支撑基片相对比较厚，玻璃或石英表面也很平整，所以具有高的光学透过性，它为薄的铬（0.1μm）的吸收体图形化提供了高稳定性（ >1m）的基片。相对而言，

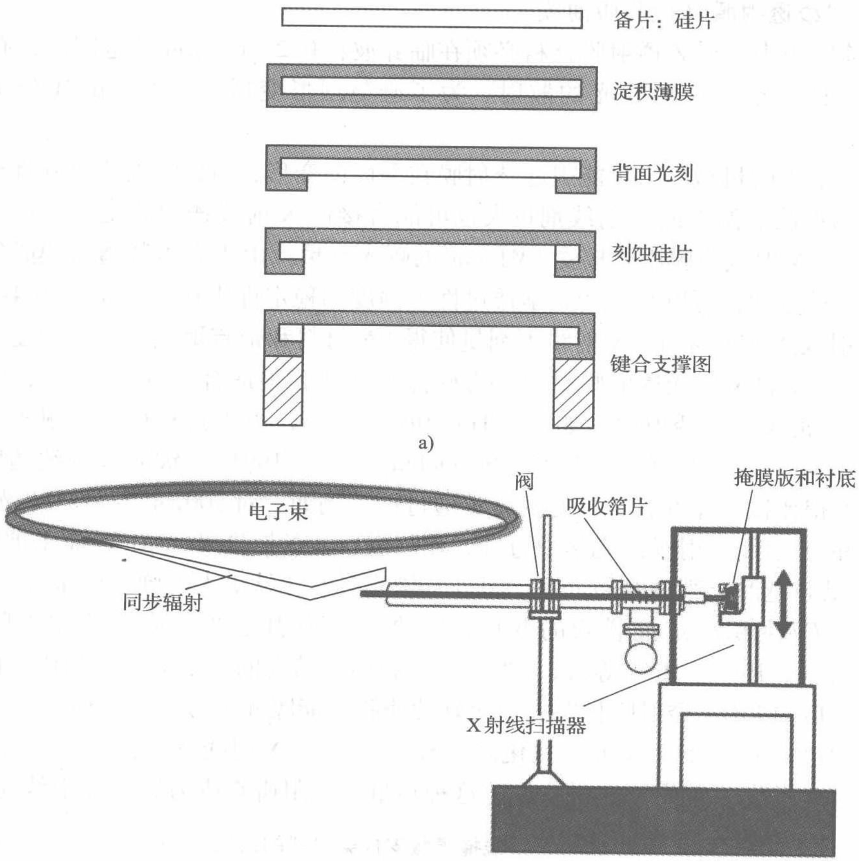


图4-5　一种典型的X射线掩膜版及其与基片组装在LIGA线上的示意图
a）典型X射线掩膜版　b）典型X射线掩膜版与基片的组装

X射线掩膜版包括一个低原子序数材料做成的很薄的透射膜（2～4μm），其上载着一个高原子序数材料做成的很厚的吸收体图形［Lawes，1989］。一个简单的LIGA的曝光量是IC曝光量的100倍。

在具体工艺前，要通过使用共焦或传递掩膜版，检测不同掩膜版的参数。

表4-4　X射线掩膜版与IC业的掩膜版的比较

	半导体光刻	LIGA板工艺
透明度	≥50%	≥80%
吸收体厚度	±1μm	10μm或更高
曝光面积	$50 \times 50mm^2$	$100 \times 100mm^2$
耐辐射度	=1	=100
表面粗糙度	<0.1μm	<0.5μm
波动度	<±1μm	<±1μm
尺寸稳定性	<0.05μm	<0.1～0.3μm
支撑梁残余应力	约108Pa	约108Pa

4.3.1.2 X 射线透射膜（掩膜版薄膜）

X 射线掩膜版中，低 Z 透射膜材料必须在临界波长 0.2 ~ 0.6μm 的范围内，有至少 80% 的透过率，而且不导致 X 射线光的散射。为了避免图形变形，透射膜的残余应力应小于 108dyn/cm^2。

吸收体图形中的机械应力可能引起透射膜在平面内变形，所以需要用高弹性模量材料来制造 X 射线透射膜。湿度或 X 射线剂量大也可能直接使 X 射线透射膜变形。在一次典型的 X 射线光刻中，X 射线掩膜版要接受 1MJ/cm^{2}的曝光剂量。由于大多数透射膜必须很薄，以便有好的光学透过性，所以必须在光学透过性、强度和稳定性中作出平衡。表 4-5 列出了一些重要的 X 射线透射膜材料。X 射线大剂量使得 BN 材料和带有聚酰亚胺层的复合透射膜材料不适合作 LIGA 的 X 射线透射膜材料。有些掩膜版薄膜很适合在 IC 光刻中，但是不适合 LIGA 工艺。金属 X 射线透射膜，如钛（Ti）和铍（Be），由于具有很强的耐辐射特性，所以特别适合 LIGA［Ehrfeld 等人，1986；Schomburg 等人，1991］。铍的 X 射线透射膜和钛的相比，可以做得比钛更厚并且保持好的光学透过性。例如，对 500μm 的 PMMA 光刻胶来说，要得到 80% 的 X 射线透射膜的光学透过性，用钛膜所需的厚度 $d = 2\mu m$，而用铍膜厚度则为 $d = 300\mu m$。铍膜越厚，则越容易处理。另外，铍膜具有比钛更大的弹性模量 E（330 相对于 140kN/mm^2）⊖Ed 乘积决定掩膜版的变形，吸收体应力引起的变形应该比铍膜的小得多［Schomburg 等人，1991；Hein 等人，1992］。铍膜由于其高的光学透过性和优良的耐辐射特性，是十分优良的 LIGA 透射膜材料。一块好的掩膜版能曝光 1 万次，价格在2 ~ 3 万美元之间，便宜点的也要 1 ~ 1.5 万美元。氮化硅（Si_3N_4）作为 X 射线透射膜，由于包含大量的氧的不纯物，因此吸收 X 射线而产生热量，这种热量足以阻碍它成为好的 X 射线掩膜版材料。

表 4-5 X 射线掩膜版支撑梁材料的比较

材料	X 射线透明度	无毒性	尺寸稳定性	评价
硅	0(5.5μm 厚的 50% 的透过率)	+ +	0(热膨胀系数 2.6×10^{-6}/℃) 弹性模量 = 1.3	单晶硅，开发很成熟，结实，材料较脆
SiN_x	0（2.3μm 厚的 50% 的透过率）	+ +	（热膨胀系数 2.7×10^{-6}/℃）弹性模量 = 3.36	多晶，开发很成熟，结实，抗碎
SiC	+（3.6μm 厚的 50% 的透过率）	+ +	（热膨胀系数 2.6×10^{-6}/℃）弹性模量 = 3.8	多（聚），多晶，结实，有些抗碎
钻石	+（4.6μm 厚的 50% 的透过率）	+ +	+ +（热膨胀系数 1.0×10^{-6}/℃）弹性模量 = 11.2	多聚，刚研究，高硬度
BN	+（3.8μm 厚的 50% 的透过率）	+ +	0（热膨胀系数 1.0×10^{-6}/℃）弹性模量 = 1.8	不硬，即不适合 LIGA
铍	+ +	—	+ +	研究，特别适合 LIGA，即使在 100μm 厚，透过率也很好，典型应用于 30μm 厚，很难电镀，有毒
钛	−	+ +	0	研究，适合 LIGA，透过率不太好，典型应用 2 ~ 3μm 厚

⊖ 1kN/mm^2 = 10^{3}MPa。

单晶硅靠电化学刻蚀可做成X射线掩膜版（$1cm^2$、厚0.4μm和$10cm^2$、厚2.5μm）。Nanostructures公司（http://www.nanostructures.com/services.htm）就是一家单晶硅X射线掩膜版制造商。硅和氮化硅的弹性模量比较小，比CVD生长的金刚石和碳化硅的弹性模量小三倍。很希望得到金刚石和碳化硅这样高强度的材料，因为使用它们可以避免吸收体的内部应力（引起掩膜版图形变形）问题。不幸的是，金刚石和碳化硅都很难加工。

4.3.1.3 吸收材料

吸收材料的要求有：很大的衰减度（>10dB）、长期在辐射条件下的稳定性、可忽略不计的变形（应力<$108dyn/cm^2$）、易成图形、可修复性和低缺陷密度。表4-6列出了典型的X射线掩膜版的吸收材料。金是最常用的吸收材料，有些研究小组也用耐用性好的钨和其他材料。在IC制造中，0.5μm的吸收材料就足够了，但在LIGA中，由于光刻胶很厚，则需要很厚的吸收材料以保障分辨率。

表4-6 X射线掩膜版的吸收材料比较

材 料	评 价
金	不是最好的稳定性（颗粒生长），低应力，仅能电镀，缺陷可修复，热膨胀系数$14.2\times10^{-6}/℃$，获得10dB需要0.7μm厚
钨	耐高温，稳定，需注意应力控制，干法刻蚀，可修复，热膨胀系数$4.5\times10^{-6}/℃$，获得10dB需要0.8μm厚
钽	耐高温，稳定，需注意应力控制，干法刻蚀，可修复
合金	应力控制容易，获得10dB需要很厚

图4-6表明特征波长为0.55nm的X射线的能量吸收轨迹，即X射线通过Kapton预吸收

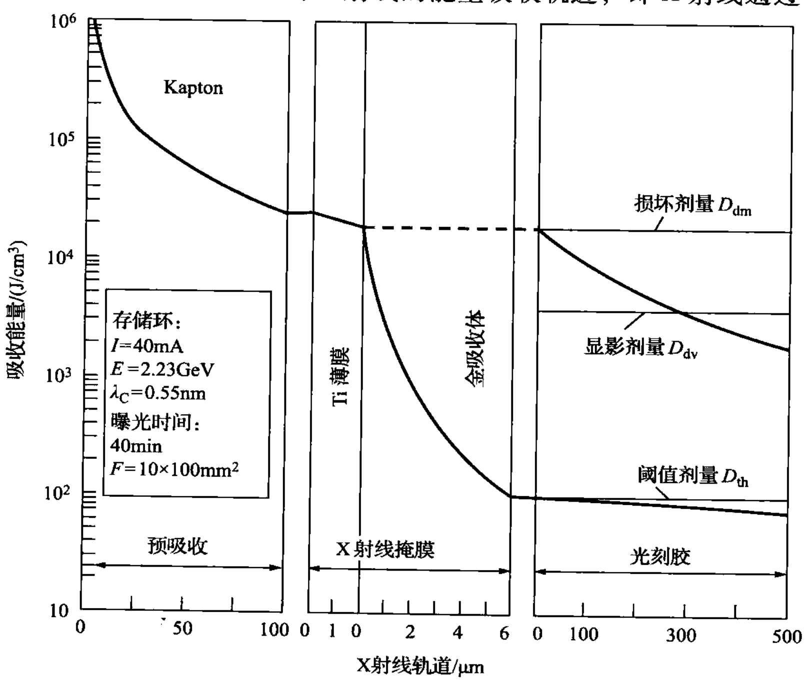


图4-6 X射线通过Kapton预吸收滤波器、X射线掩膜版和500μm光刻胶后的能量吸收轨迹

滤波器、X射线掩膜版和光刻胶后的能量吸收轨迹［Bley等人，1991］。由于吸收随波长的增加而增加，因此光刻胶的上面部分主要吸收同步辐射光源的低能部分。为了防止光刻胶的上面部分过度曝光，Kapton预吸收滤波器过滤掉了大部分同步辐射光源的低能部分。图4-6也标明了X射线对光刻胶的损伤剂量D_{dm}、光刻胶的显影剂量D_{dv}和光刻胶开始在显影液中溶解剂量D_{th}。在X射线掩膜版图形部分所接收的剂量必须在D_{th}以下，否则，结构会部分溶解，导致光刻失败。从图4-6中可看出，金吸收体的高度必须大于6μm，以使X射线掩膜版图形部分所接收的剂量减少到D_{th}以下。图4-7为想要光刻的光刻胶厚度和所需X射线掩膜版的吸收体金的厚度的关系。若要光刻的光刻胶厚度越厚，则掩膜版的吸收体金的厚度就越厚，X射线的临界波长λ_c也越短。从图4-7中看出，要用临界波长0.225nm的X射线加工500μm高的微结构，吸收体金的厚度必须大于11μm。

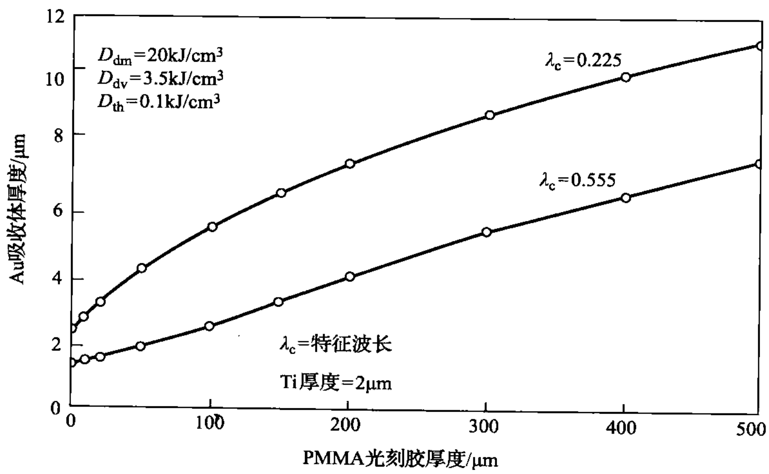


图4-7 X射线掩膜版吸收体金的厚度与PMMA加工深度的关系

如果用适当的光源，更厚的光刻胶微结构也能加工。用3000eV的光源，PMMA吸收长度大约是100μm，能达到500μm的光刻胶曝光深度［Guckel等人，1994］。用20000eV的光源，PMMA吸收长度是1cm，用它能达到10cm深度的PMMA结构［Siddons和Johnson，1994a］。Guckel用400μm的厚硅作X射线透射膜，吸收体金的厚度是50μm，制作了高能掩膜版；当曝光1000μm的PMMA光刻胶时，用此掩膜版，得到400的吸收对比度。采用400μm的厚硅作X射线透射膜的优点是可以进行大面积的曝光，而不需要考虑易碎的组合式掩膜版［Guckel等人，1994b］。

4.3.1.4 吸收体制作

4.3.1.4.1 单层吸收体

为了制造一个大约有10μm厚吸收体的掩膜版，必须首先制造同样厚度的光刻胶结构。事实上，光刻胶的高度应该比吸收体本身高一点（比如高20%），以便能使电淀积的金属完全充满光刻胶的结构。目前，除了X射线以外，还没有一种办法能制造出高垂直度和高精确度的光刻胶结构。采用两步光刻工艺制造具有厚吸收体层的X射线掩膜版的不同工艺已经被开发出来了。

KfK公司开发的方案是首先采用光刻或电子束光刻方法，制造过渡用的掩膜版。这个过

渡的掩膜版有3μm厚的光刻胶，可以获得所需要的高精度和高垂直度的图形线宽。经过镀金和去除光刻胶以后，这个过渡的掩膜版被用来制造厚胶掩膜版，比如20μm厚。在经过镀金和去除光刻胶以后，就得到了实际的X射线掩膜版（又叫母掩膜版）。

由于从过渡掩膜版复制得到母掩膜版这一过程几乎不损失任何精度，所以过渡掩膜版的精度至关重要，因为它决定了所要制造的微结构的精度。当LIGA的结构要求不十分严格时，过渡掩膜版中的光刻胶结构可以用光学技术来处理。当进行最小尺寸的光学光刻时，3μm厚的光刻胶，实际上大约是2.5μm。在最优条件下，微结构可达到88°近似垂直角度。采用电子束光刻，最小尺寸可达到1μm以下。通过3级光刻胶系统的反应离子刻蚀，可以转写最精确的光刻胶图形。在此方法中，首先在钛或铍薄膜上甩上一层3～4μm厚的聚酰亚胺光刻胶，再用磁控溅射方法溅射一层10～15nm厚的钛。对聚酰亚胺来说，钛薄膜是非常好的刻蚀掩膜版材料；在氧等离子体刻蚀中，它们的选择比是300。为钛薄膜本身制作图形，需要使用0.1μm厚的光刻胶。因为这层胶很薄，所以图形精度很高。这个钛薄膜图形由光学光刻和氩等离子体刻蚀制造。在刻蚀钛薄膜以后，曝光聚酰亚胺，再用氧等离子体刻蚀聚酰亚胺，直到露出钛或铍薄膜为止。以这种方式可获得最小线宽为0.3μm的图形。用电子束在最上面的光刻胶做图形的方法增加了3级光刻胶方法的精度。通过在钛或铍薄膜上电淀积金以及去除光刻胶的工艺，完成了过渡LIGA掩膜版的制作。通过过渡LIGA掩膜版，用X射线光刻PMMA得到母掩膜版。PMMA的厚度比想要的吸收体的厚度要高一点。因为光刻胶的厚度是10～20μm，所以制造母掩膜版用10Å的X射线波长比较合适。在改进的LIGA掩膜版的制造中，是在同一块基片中制造过渡掩膜版和母掩膜版，这样可以大大减小温度引起的尺寸误差［Becher等人，1986］。最终的目标是一步工艺制造母掩膜版。按照这个思路，Hein等人在1992年研究了用100kV电子束直写10μm厚的光刻胶的工艺。

4.3.1.4.2　多台阶式吸收体

原理上，多台阶式吸收体结构通过一块掩膜版进行X射线光刻就得到多台阶式的LIGA结构。用这种方式，在同一个光刻胶高度可以得到不同的曝光剂量。变化的剂量导致不同的分子重量，因此导致不同的显影行为。不幸的是，这种技术导致图形有圆角和较差的台阶高度控制。

4.3.1.4.3　数控机床加工吸收体

密歇根技术大学Friedrich等人研发了加工X射线掩膜版吸收体的方法（<http://www.me.mtu.edu/～micromeb/>）。Friedrich等用传统的机械加工方法加工X射线掩膜版，例如微轧、微电火花和激光加工［Friedrich，1994］。使用微轧技术，他们成功地制造了62μm深、4μm宽和10μm高的图形。这种钻孔使用22μm的钻头，钻头本身是用20keV镓离子束加工的。因为没有中间过程干扰，这种方法的优点是快速（每个掩膜版不到一天）、低成本和灵活性（几乎所有材料都能加工），缺点是图形缺少锐利度和内部圆角，加工精度也不高。

4.3.1.5　X射线掩膜版与基片的对准

掩膜版与涂敷有光刻胶的基片在套刻前需要对准。X射线掩膜版与基片的对准比较困难，因为没有可见光可以通过X射线掩膜版膜。为了解决这个问题，1991年，Schomburg等人发明了在X射线掩膜版钛膜刻蚀一个窗口的方法。此时，金刚石膜具有潜在的优势，因

为金刚石膜光学透射性好，不需要刻蚀一个窗口就能对准。

图 4-8 是 X 射线掩膜版与基片的一种对准系统。该系统用检测掩膜版上的导电金属梳齿和硅衬底梁之间的电容来实现对准（U. S. Patents No. 4，607，213［1986］；No. 4，654，581［1987］）。当使用多组梳齿和梁时，能实现纵向和旋转方向的对准。

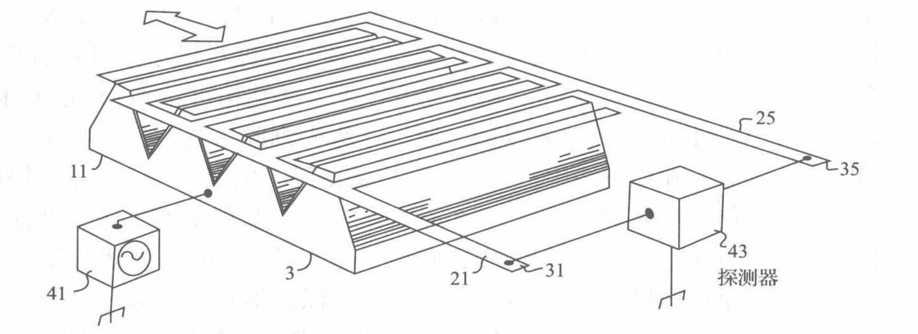


图 4-8　X 射线掩膜版与基片对准的一种对准系统。掩膜版上的导电梳齿和硅上的梁对对准有用

另一种对准方案是利用液氮冷却硅（锂）X 射线二极管作为探测器，这样就不需要用可见光来观察了［Henck，1984］。

4.3.1.6　高深宽比光刻用的正形投影的传递或自对准掩膜版

Vlabimirsky 等人［Vlabimirsky 等人，1995；Malek 等人，1996］开发了一种不需要 X 射线掩膜版膜的工艺。不像传统的掩膜版，所谓的 X 射线传递掩膜版并不把掩膜版当成独立的系统。这种技术是基于直接在光刻胶表面上形成吸收体图形，并形成正形投影的传递和自对准的掩膜版。图 4-9 就是一个例子。在这个工艺中，首先在 PMMA 基片上靠电子束蒸镀

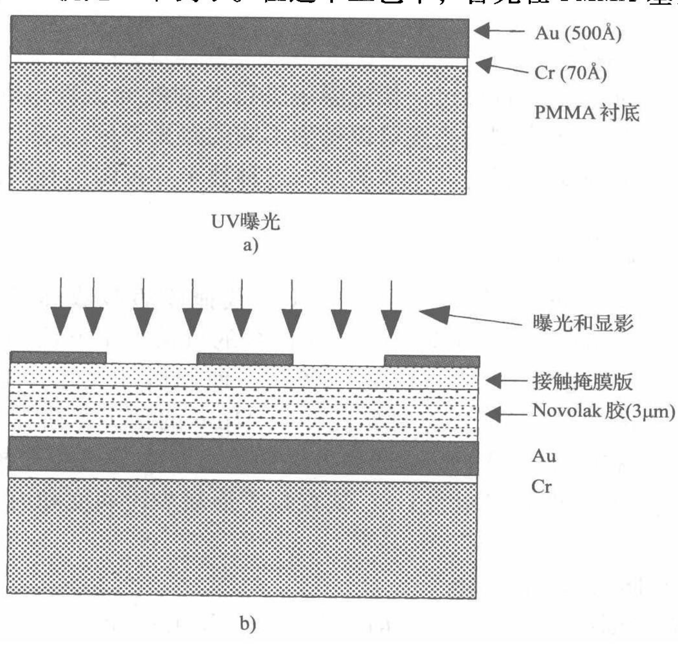


图 4-9　传递掩膜版制作实例

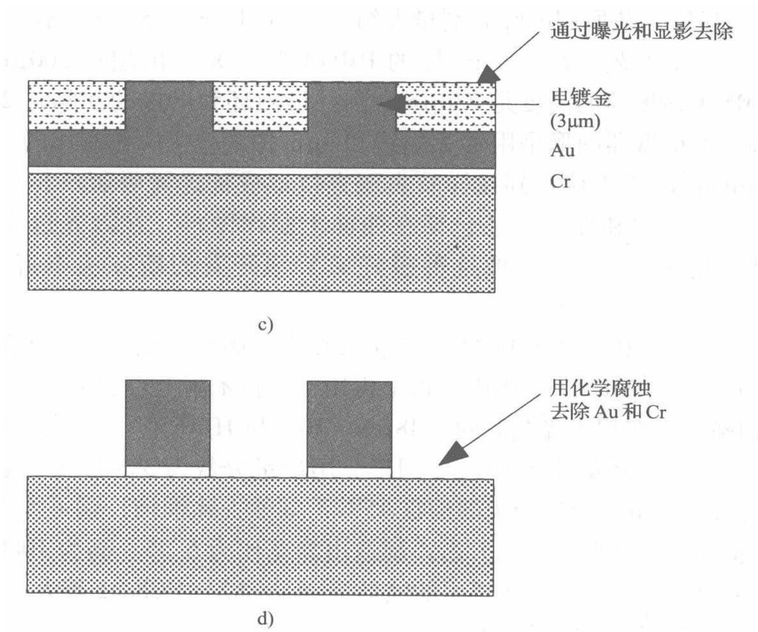


图4-9 传递掩膜版制作实例（续）

70Å 的铬（连接层）和蒸镀 500Å 的金来制作一个传递掩膜版的种子层；然后在种子层上面甩上一层 3μm 厚的 AZ 系列光刻胶 S1400-37（Shipley 公司），用紫外曝光机进行接触式光学光刻；接着在露出的种子层上面电镀上一层 3μm 厚的金，就完成了传递掩膜版制作；再用无掩膜版曝光和显影去除剩余的光刻胶；最后用碘化钾（5%，体积分数）加碘（1.25%）的水溶液浸泡 20～30s 去除 500Å 的金种子层，用标准铬刻蚀液（KTI 化学公司）去除 70Å 的铬连接层，这样就用标准曝光设备完成了传递掩膜版制作。X 射线传递掩膜版，根据所要求的分辨率，可利用已知的光学、电子束或 X 射线光刻技术来制作。用带有自对准的掩膜版光刻 PMMA 光刻胶，需要多次曝光与显影。图 4-10 是用这种方法制作的圆柱形谐振器的

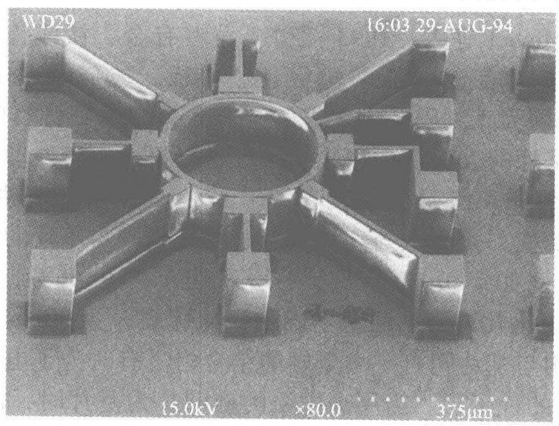


图4-10 用传递掩膜版方法和多次曝光与显影工艺制作的圆柱形 PMMA 谐振器的扫描电子显微镜照片

例子。每次曝光与显影工艺所用的曝光剂量大约是 8 ~ 12J/cm²。5min 的显影大约去除 30μm 厚的 PMMA。通过七步工艺，在 1.5mm 厚的 PMMA 胶上光刻出超过 200μm 深的微结构。图 4-10所示的 PMMA 谐振器的高度是 230μm，圆柱形内环和电极的间隔是 2μm，所以深宽比是 100 : 1。圆柱形谐振器图形是用软 X 射线和 3μm 厚的金吸收体制作的。

1995 年 Vladimirsky 等人认识到在样品表面直接形成传递掩膜版产生一些附加的新机会：除了在线显影、刻蚀和淀积，还包括在曲面上制作图形，在曝光过程中使样品动态变形等（用半球结构制作透镜）。像这种极好又节约开支的新方法丰富了主流的 LIGA 技术。

Shih 等人进一步发展和改进了 LIGA 用的正形投影掩膜版方法。该技术的一个具体例子是，铝基片上覆上一层 PMMA，在 PMMA 板上再用冷压技术附上一层铜箔（17.5μm）[Shih 等人，1998]。铜箔上再淀积干光刻胶膜（48μm，Hitachi H-N650）。曝光与显影干光刻胶膜后，露出的铜箔上电镀上金或锡/铅吸收体图形。用质量分数为 3% 的氢氧化钾溶液在 50℃ 下去除干光刻胶，再用 $Cu(NH_3)_4Cl_2$溶液在 45℃ 下刻蚀去除铜箔，就可得到正形投影掩膜版。用此方法，通过两轮曝光与显影工艺，制造出深宽比为 6.25、高为 1000μm 的微结构。用传递掩膜版方法，该小组制造出纺织用的喷丝头（见例 2）[Cheng 等人，1999]。这些著者总结出的传递掩膜版方法的优点如下：

- 缓解了制作易碎掩膜版透射膜的困难。
- 避免了连续曝光工艺中的对准要求。
- 减少了曝光时间和吸收体的厚度。
- 提高了图形转写的精度，因为几乎是无间隔曝光。
- 避免了由曝光时产生的热而引起的热变形。
- 提高了光刻胶的显影速度（提高了曝光量）。

4.3.2 基片的选择

在 LIGA 工艺中，基片必须是导体或上面镀有导电层的绝缘材料。导体是为后面的电淀积工艺而准备的。常用的基片有铝 [Shih 等人，1998]、奥氏体钢板、上面镀有钛或银/铬的薄膜材料的硅圆片 [Michel 等人，1993] 和上面镀有金、钛或镍的铜板 [Becker 等人，1986]。其他的金属板或镀有金属的陶瓷板、塑料板、玻璃板也有应用 [Rogner 等人，1992]。重要的是基片必须为光刻胶提供良好的结合力。为达到此目的，在将光刻胶涂在铜或钢板上之前，要先将基片的表面用金刚砂喷砂法进行机械粗糙处理。金刚砂喷砂法处理后的平均表面粗糙度为 0.5μm，使得微结构与基片间有一个更好的物理铆接 [Mohr 等人，1988a]。对于抛光的金属板，化学预处理有助于改善光刻胶与基片的结合力。化学预处理过程是在抛光的金属板（例如铜板）上溅射一层钛膜，再在 65℃、0.5mol 的氢氧化钠和 0.2mol 的双氧水溶液中氧化几分钟。通常生成的氧化膜膜厚为 30nm，氧化膜的表面粗糙度为几微米，可保证微结构与基片间有一个更好的结合力。有时为了电镀镍，还要在钛上再溅射一层薄镍（约 150Å）的种子层。当用高抛光的硅圆片为基片时，需要对光刻胶增加粘合力催进剂。特殊的基片还可能是带集成电路的硅圆片。在一个硅片上集成 IC 工艺和 LIGA 工艺，可以为 LIGA 加工增添新的应用（见图 4-49）。

电淀积微器件的背面可附在基片上，但如果需要，也可以去除。为去除方便，基片可进

行化学处理或电化学处理，以便形成较弱的结合力。理想情况是，基片与光刻胶之间有很好的结合力，而电镀板与电镀结构之间有较弱的结合力。能够达到这一要求，是 LIGA 技术的一个重大挑战。

厚的光刻胶本身可以看作是塑料基片。例如，Guckel［Guckel 等人，1994a；Siddons and Johnson，1994］等人使用20000eV 的光源，而不是通常的3000eV 的光源，制作过高达10cm 的 PMMA 结构。

4.3.3　对光刻胶的要求

理想的 X 射线光刻胶应该对 X 射线具有高敏感性、高分辨率、抗干法或湿法刻蚀，有大于140℃的热稳定性，在感兴趣的波段对树脂的吸收要小于 0.35/μm［Moreau，1988］。这些要求仅仅是对 IC 生产中用到的 LIGA 光源的要求［Lingnau 等人，1989］。为了制造高深宽比、紧致侧面的微结构，对 X 射线光刻胶有附加的要求。未曝光的光刻胶在显影液中绝对不能溶解。这意味着要求高对比度（γ）。光刻胶对基片要有很好的结合力并与电镀工艺兼容。电镀工艺兼容意味着要求光刻胶的玻璃化温度（T_g）大于电镀时的电解液温度（如60℃）。为了避免显影时，内部应力损伤微结构，要求光刻胶具有很小的内部应力［Mohr 等人，1989］。如果光刻胶结构是最终的产品，那么进一步的参数要求就取决于应用本身：例如光学元件的光学透过率及折射率或机械负重时的机械强度。例如，PMMA 在可见光和近红外波段，具有很好的光学透过率，使得它本身成为制造光学元件的一种好材料［Gottert 等人，1991］。

对电子束光刻来说，PMMA 具有优良的对比度和工艺稳定性；同时又是同步辐射深刻蚀的首选光刻胶。人们对 PMMA 光刻胶有两个主要担心：一是 PMMA 的低敏感性，在临界波长为 8.34Å 时，其灵敏度约是 2J/cm^2；另一个担心是易于产生龟裂。例如，在更短的临界波长 5Å 时，在平均环形电流为 40mA、功率消耗量为 2MW、2.3GeV 的德国 ELSA 光源（Bonn，Germany）（见图 4-6）上加工 500μm 的厚光刻胶，至少需要曝光 90min［Wollersheim 等人，1994］。由高分子材料和金属化基片共同作用产生的内应力可导致显影时微结构的龟裂，这是 PMMA 材料常见的现象，如图 4-11 所示。

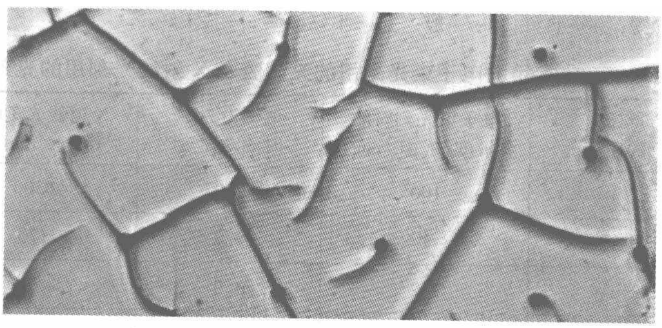


图 4-11　PMMA 的龟裂，是一种在厚胶中测试应力的方法。龟裂发生与图形的尺寸变化（比如说 1～4μm）有关，即随尺寸变小，应力也变小。图中显示的是镀金的硅圆片上的 5μm 厚 PMMA 的龟裂扫描电子显微镜照片。5μm 厚 PMMA 分 5 次甩胶而成。退火从更小的孔开始，直到没有见到龟裂为止。

为了使深刻蚀光刻技术能够被工业界认可，已经开发出了几种更加敏感的 X 射线光刻

胶。例如 PMMA 的几种共聚物：带更长链的甲基丙烯酸甲酯与甲基丙烯酸的结合物，其灵敏度增加了 32%。不幸的是，观察到了结构的损坏［Mohr 等人，1988b］。在提高 PMMA 灵敏度的其他可能方法中，可以依靠 X 射线吸收高原子序数原子的组合或使用化学放大光刻胶。LIGA 用的 X 射线光刻胶包含聚合物，比如聚（乳酸-乙醇酸）（poly（lactide-co-glycolide），PLG）、聚甲基丙烯酰亚胺（polymethacrylimide，PMI）、聚甲醛（polyoxymethylene，POM）、聚丙苯（polyalkensulfone，PAS）。PLG 是一种新的正胶，由 BASF AG 开发，它对 X 射线的灵敏度比 PMMA 高 2 ~ 3 倍，工艺也比较容易但是还没商业化。从表 4-7 列出的一些不同深度的 X 射线光刻用的光刻胶性质可以看出，PLG 是最有前途的 LIGA 光刻胶。POM 是很好的机械材料，由于具有生物相容性，将被用于医疗领域。表 4-7 所列出的所有光刻胶都比 PMMA 敏感，应力损伤也比 PMMA 小［Wollersheim 等人，1994］。尽管负胶由于膨胀而使它的分辨率有限，但负的 X 射线光刻胶比正的 X 射线光刻胶具有更高的灵敏度。聚甲基丙烯酸甘油单酯（Poly（glycidyl methacrylate-co-ethyl acrylate），PGMA），是一种负的电子束光刻胶（表 4-7 中没有列出），也被用于 X 射线光刻胶。通常对电子束敏感的光刻胶材料也显示出对 X 射线的敏感，且功能相差不大。对电子束来说是正胶的光刻胶，对 X 射线来说也是正胶。它们对两种光源的灵敏度具有强烈相关性，这表明它们对辐射的反应机理是类似的。德国 IMM 开始开发比 PMMA 敏感 20 倍的负胶，但是确切的化学结构还没有透露［IMM，1995］。表 4-8 列出了 IC 工业常用的 X 射线光刻胶。

表 4-7 深度 X 射线光刻用的光刻胶的性质

	PMMA	POM	PAS	PMI	PLG
灵敏度	—	+	+ +	0	0
分辨率	+ +	0	- -	+	+ +
侧面光滑度	+ +	- -	- -	+	+ +
应力损伤	—	+ +	+	- -	+ +
对基片的粘合力	+	+	+	—	+

注：PMMA—聚甲基丙烯酸甲酯，POM—聚氧化甲烯，PAS—聚丙苯，PMI—聚甲基丙烯酰亚胺，PLG—聚（乳酸-乙醇酸）。+ +—优秀；+—良好；0—一般；— —不好；- - -—很不好。

表 4-8 一些常用的电子束光刻用的光刻胶及 X 射线光刻用的光刻胶

光刻胶	总体上的质量	电子束光刻时的灵敏度/（$\mu C/cm^2$）	电子束光刻时的对比度	X 射线光刻时的灵敏度/（mJ/cm^2）	X 射线光刻时的对比度
PMMA	+	100	2.0	6500	2.0
PBS	+	1	2.0	170	1.3
EBR-9	+	1.2	3.0		
Ray-PF	+			125	由工艺决定
COP	—	0.5	0.8	100	1.1
GMCIA		7.0	1.7		

（续）

光刻胶	总体上的质量	电子束光刻时的灵敏度/（$\mu C/cm^2$）	电子束光刻时的对比度	X射线光刻时的灵敏度/（mJ/cm^2）	X射线光刻时的对比度
DCOPA	—			14	1.0
基于 Novolak	由工艺决定	200～500	2～3	750～2000	约2

注：为了方便比较，表中给出了典型数值。

4.3.4 光刻胶应用的方法

4.3.4.1 多次甩胶

应用 PMMA 超厚胶的几种方法已经在研究。在多层甩胶过程中，层间的界面应力导致显影时大面积龟裂。例如，图4-11给出了经过五次甩胶形成的5μm厚的PMMA图形，可以看出图形包括1～4μm不等的小孔阵列，这是由显影导致的龟裂（从最小的光刻胶图形开始传播）。与未退火的PMMA相比，经过退火的PMMA膜，龟裂沿小孔移动，导致小孔向内收缩，使得小孔直径变小［Madou and Murphy，1995］。CAMD（见表4-3）表明PMMA经过多次甩胶达到15μm厚，并且经过适当的退火和显影液可以消除龟裂［Vladimirsky，1995］。在本章的最后，我们将认识到高的平均相对分子质量是低应力和高精度的必要条件。图4-11中的PMMA膜没有足够高的相对分子质量，导致在辐射和非辐射环境下没有适当的选择性，从而在长时间显影过程中产生龟裂。

4.3.4.2 商用 PMMA 板

高分子 PMMA 板可以在市场上买到（如 GS 233；德国 Rohm 公司）。几个研究小组已经使用 PMMA 板来生产 LIGA 结构［Guckel 等人，1994b；Mohr 等人，1988a］。在克服了把PMMA板用胶水粘到金属基片的困难后，这种技术已经成为一些实验室首选方法［Mohr 等人，1988a］。Guckel 使用买来的厚 PMMA 板（厚度大于3mm），切成适当大小并把它们粘到基片上，然后把它们减薄到想要的厚度，曝光后没有出现龟裂问题［Guckel 等人，1994b］。

4.3.4.3 PMMA 浇铸

PMMA 也能以浇铸树脂的形式购买，例如，从德国 Rohm 公司可买到 Plexit 60（没有加交联剂的 PMMA），Plexit 74（加了交联剂的 PMMA）。典型工艺中，PMMA 是从平均相对分子质量为 10^5～10^6g/mol 的甲基丙烯酸甲酯（methylmethacrylate，MMA）中经聚合反应得到的35%（质量分数）的溶液。该聚合反应在常温下进行，过氧化苯甲酰（benzoyl peroxide，BPO）催化剂作为硬化剂，二甲基苯胺（dimethylaniline，DMA）作为反应开始剂［Mohr 等人，1988a，1988b］。PMMA 树脂中的氧抑制聚合反应，也造成气泡，而气泡导致结构的缺陷。PMMA 树脂中的氧含量可通过在常温 100mbar（1bar = 10^5Pa）的真空腔中混和 PMMA 树脂时，抽气2～3min 来减少。

在实际操作中，PMMA 树脂要先放入事先准备好的薄垫片中，以决定其形状和厚度。再用玻璃板盖住，避免树脂吸收氧气。图4-12为厚光刻胶在金属基片上进行聚合反应的原理图。由于有硬化剂，聚合反应在混和 PMMA 树脂几分钟后就开始了，5min 内就结束。好的玻璃盖板表面镀有防粘合材料（例如，Lusin L39；Firma Lange u. Seidel，Nurnberg）。聚合反应后，要用金刚石研磨机除去防粘合材料，得到高抛光表面。PMMA 树脂和 PMMA 商用板仍然是当今 LIGA 厚胶工艺的首选材料。1998年，Guckel 研究了大于100μm 的 PMMA 等离

子体聚合问题。

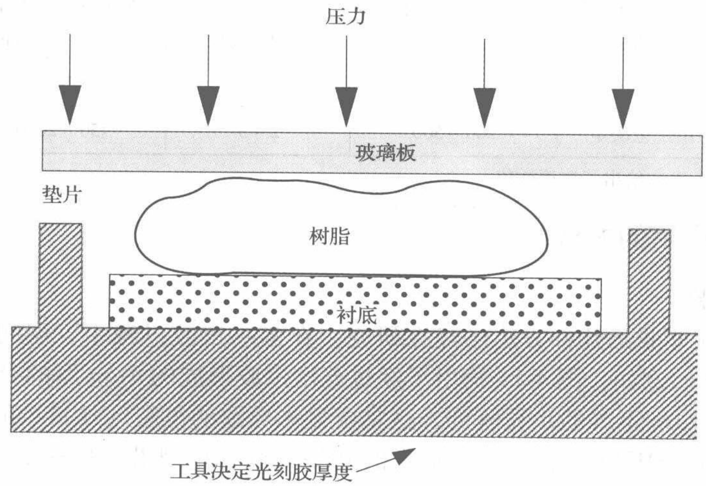


图 4-12 厚光刻胶在金属基片上进行聚合反应的原理

4.3.4.4 光刻胶粘合

在 4.3.2 节中介绍了用机械或化学的方法来修饰基片的表面，以促进光刻胶与基片的粘合。光滑的表面，如硅圆片的平均粗糙度小于 20nm，很难使光刻胶与基片粘合，通常靠修饰光刻胶本身来解决问题。为了促进光刻胶与抛光的未处理的表面，如镀有金属的硅圆片的粘合，必须使用化学粘合剂使光刻胶与基片粘合。甲基丙烯基硅烷（methacryloxypropyl trimethoxy silane，MEMO）化学粘合剂就是一个例子。在浇铸树脂中加入 1%（质量分数）的 MEMO，就可得到非常好的效果。粘合力是由硅烷与金属的水解氧化层之间的硅氧烷键引起的。如图 4-13 所示，光刻胶母体中粘合剂的粘合力形成是通过 MEMO 中的甲基丙烯酸族的双键来得到的［Mohr 等人，1988b］。

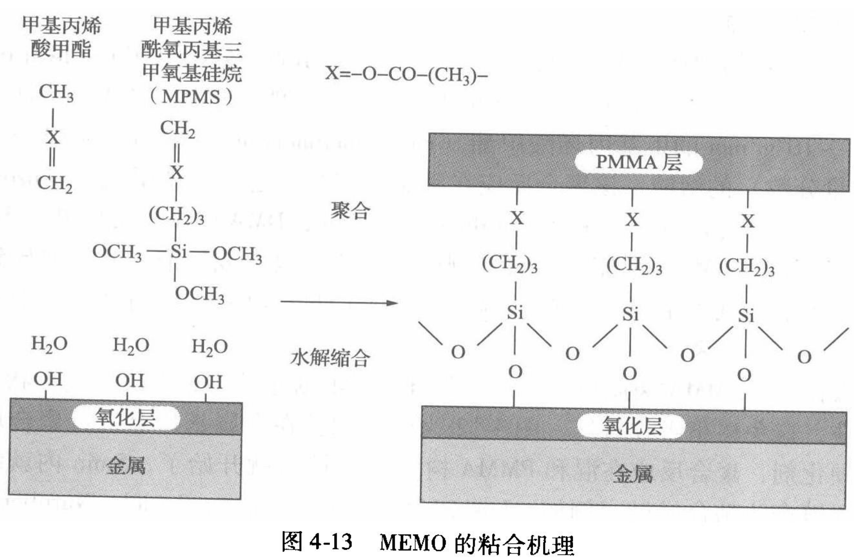


图 4-13 MEMO 的粘合机理

甲基丙烯酸羟乙酯（Hydroxyethyl methacrylate，HEMA）也能改善PMMA与光滑表面的粘合，但是为了得到同样的粘合强度，需要更高的浓度。抛光表面的硅烷化处理，并不能像在树脂中加入粘合促进剂那样，有效地改善PMMA与光滑表面的粘合。对于PMMA板的粘合问题，有人提出用溶解PMMA板上面的一层来与基片粘合。1996年，Galhotra等人提出一简单的方法，即用机械夹子简单地将曝光显影后能自立的PMMA夹在1mm的镍板上来进行下一步的镍电镀工艺。1996年，Rogers等人发明了用氰丙烯酸酯来粘合PMMA板与镍基片，然后进行通常的X射线光刻工艺来制作PMMA图形。例如，粘合300μm厚的PMMA板与镀镍薄层的硅圆片，需要10μm厚的氰丙烯酸酯。10μm这样厚的氰丙烯酸酯可能在下一步均匀电镀时引起一些问题。氰丙烯酸酯的溶解速度比PMMA光刻胶的要快，使得电镀后基片上产生高低不平的金属柱。

4.3.4.5 PMMA中因应力产生的龟裂

发生在聚合物和金属化基片粘合时的内应力，在显影时会引起微结构的龟裂。为了减少产生龟裂的数量（见图4-11），必须优化PMMA光刻胶及显影工艺。要获得高相对分子质量及少量残留单体成分的光刻胶，就必须精密测量反应热、热机械特性、残留单体成分、聚合反应时的相对分子质量分布和软烘干等参数［Mohr等人，1988a；1988b］。图4-14比较了用凝胶渗透色谱法测定的聚合PMMA的相对分子质量分布（使用了两种不同的硬化剂）和树脂的相对分子质量分布。这里，树脂的相对分子质量分布是单峰的，而聚合PMMA光刻胶的相对分子质量分布是双峰的，峰值相对分子质量中心在90000和300000g/mol。相对分子质量的第一个峰值是由于PMMA低聚物溶解在树脂中造成的；相对分子质量的第二个峰值是由于单体聚合过程造成的。除了在基片的边界线外，相对分子质量一定是沿着整个光刻胶的厚度分布，而且平均相对分子质量要高得多（约450000g/mol）［Mohr等人，1989］。高相对分子质量在整个光刻胶中所占比例取决于硬化剂的浓度。加入低浓度的硬化剂导致高

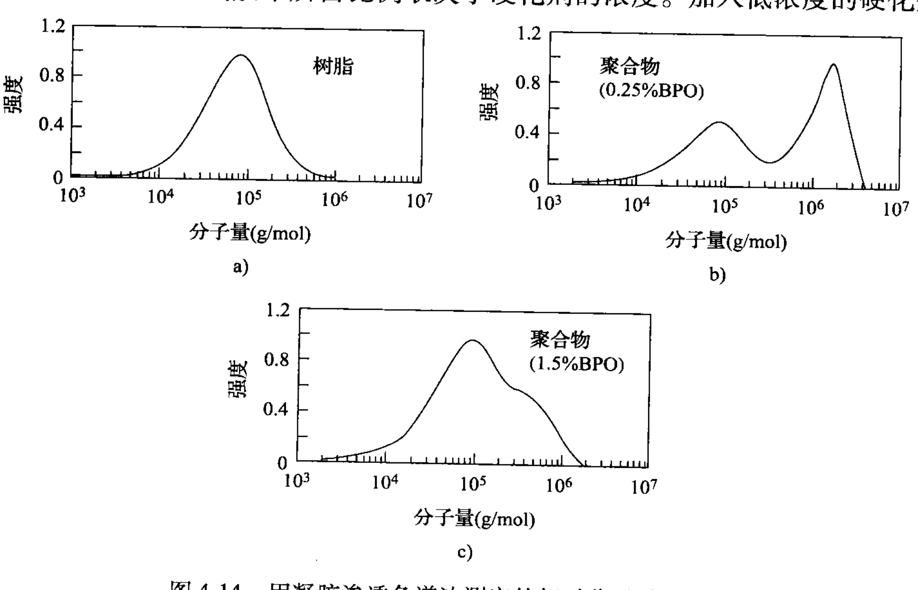


图4-14 用凝胶渗透色谱法测定的相对分子质量分布

a）树脂的相对分子质量分布 b）加入低浓度的硬化剂聚合后的光刻胶的相对分子质量分布

c）加入高浓度的硬化剂聚合后的光刻胶的相对分子质量分布

相对分子质量的 PMMA 占主要部分，反之亦然（见图 4-14）［Mohr 等人，1988b］。既然低应力要求高相对分子质量的光刻胶，硬化剂过氧苯甲酰（benzoyl peroxide，BPO）的浓度就必须小于 1%。一般地说，对于低应力的光刻胶，残留单体成分浓度低于 0.5%。随着硬化剂的增加，残留单体减少。要保证残留单体的含量在 0.5% 以下，硬化剂 BPO 的浓度就要大于 1%。这两个充满矛盾的要求可以靠加入 1% 的交联剂三乙二醇二甲基丙烯酸酯（Triethylene glycol dimethacrylate，TEDMA）来解决。在加入交联剂的 PMMA 中，少量的硬化剂 BPO 足够抑制残留单体含量；0.8% 浓度的 BPO 可以得到无龟裂的 PMMA 结构［Mohr 等人，1988a］。

为了除去溶剂和进一步减少由于应力造成的结构缺陷，聚合树脂要在 110℃ 下烘干 1h（软烘干）。通过测量反应热焓表明：在常温下和加热到玻璃化温度时，都出现后聚合反应［Mohr 等人，1988a］。加热速率为 20℃/h；烘干后，样品以 5~10℃/h 的速率从 110℃ 温度冷却到常温［Mohr 等人，1988a；Mohr 等人，1989］。软烘干温度要比玻璃化温度（115℃）稍微低一点。

另一种减少 PMMA 厚胶中的内应力方法是优化显影液的配方。引起龟裂的内应力，可以通过使显影液的溶解参数靠近 PMMA 溶解曲线的边界而减到最小；也就是说，选用温和的显影液。这一点在下面的显影章节中要详细讨论。少量的添加剂，如上述为减少内应力和增加粘合力而加入的添加剂，不会影响微结构的机械稳定性和光刻胶的敏感性。

4.3.5 曝光

4.3.5.1 光学波长

从原理上来说，对于给定的一种聚合物，LIGA 微结构中的横向尺寸变化是由多种机理共同影响而引起的。这些机理包括费涅尔衍射、由于 X 射线而产生的高能二次光电子、同步辐射的微小变化，以及在显影时光刻胶结构随时间的变化等。1984 年，Becker 研究小组和 Munchmeyer 研究小组分别研究了用计算机模拟曝光和显影工艺而得到深 X 射线光刻时的理论制造精度。其结果被 Mohr 等人的实验证实［Mohr 等人，1988a］。理论结果显示费涅尔衍射效应（刀口衍射），随波长的增加而增加；而二次光电子在 PMMA 中的影响，随波长的增加而减少，导致在临界波长为 0.2~0.3nm 时，有最小的横向尺寸变化（假定理想的显影和无 X 射线变形）。为了充分利用临界波长为 0.2~0.3nm 这一精确度潜能，同步辐射光源的偏离应小于 0.1mrad。在此条件下，由于费涅尔衍射和二次光电子，横向尺寸变化很有可能发生在 500μm 微结构的末端，其值估计为 0.2μm。图 4-15 为费涅尔衍射和光电子效应产生横向尺寸变化估计

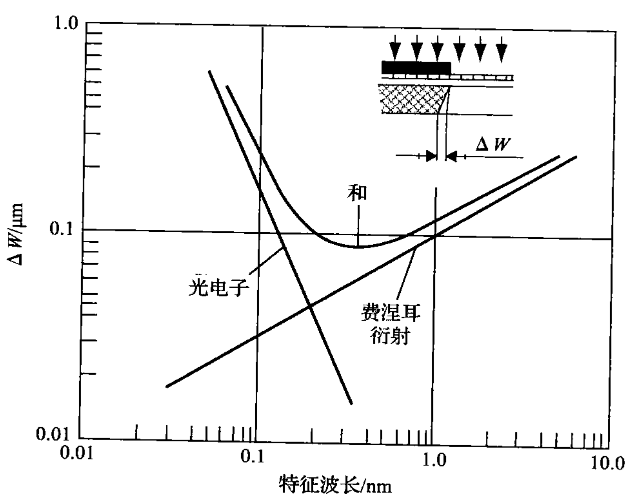
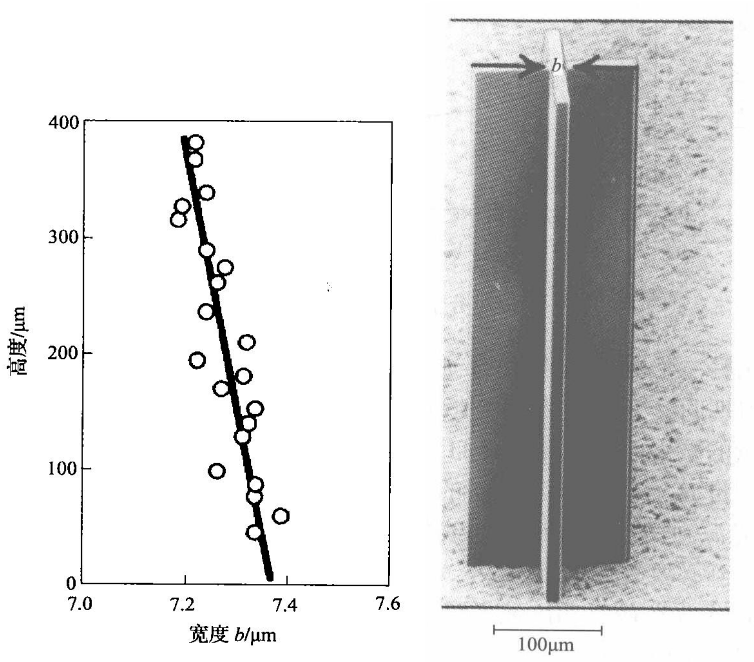


图 4-15　费涅尔衍射和光电子产生作为临界波长 λ_c 和横向尺寸变化（ΔW）的函数

值随临界波长变化的函数。

使用交联的PMMA或具有单峰和非常高的相对分子质量分布（峰值相对分子质量大于1000000g/mol）的线性PMMA，如图4-16b所示，测试图形的实验结果是每100μm厚的光刻胶的偏差是0.055μm，与0.2μm对500μm的理论估计值符合得很好［Mohr等人，1988a］。这些结果是在曝光区域和未曝光区域的溶解速率之比约为1000时得到的。



a)　　b)

图4-16　结构偏差

a）结构高度是结构宽度的函数　b）测试结构的扫描电子显微镜照片。400μm微结构的偏差值为0.2μm［Mohr等人，1988b］

非交联、相对而言显示低双峰相对分子质量分布的光刻胶以及IC业中用于PMMA胶显影的超强溶液，会导致图4-16b所示的测试结构出现显著的圆锥形状。Mohr于1988年指出相对分子质量分布对横向结构精度的影响，即峰相对分子质量低于300000g/mol的线性PMMA具有超过0.15μm/100μm的结构精度［Mohr等人，1988］。为了获得最好精度，高相对分子质量的PMMA是必需的，而且显影后的光刻胶内应力要低。最后，如果同步辐射光束不是平行于吸收体，而是具有大于50mrad的夹角，就会产生大的锥旋角［Mohr等人，1988a］。

4.3.5.2　淀积剂量

图4-17所示为PMMA的平均相对分子质量，是辐射剂量的函数，X射线辐射减少了PMMA的平均相对分子质量［Menz and Bley，1993］。

对于一种成分的正胶来说，平均相对分子质量的减少会引起光刻胶在显影液中的溶解度的显著增加。也就是说PMMA可以溶解的平均相对分子质量是显影液种类和显影温度的函数。从图4-17可以看出，高于某一剂量（15～20kJ/cm^3）时，平均相对分子质量不再减少。

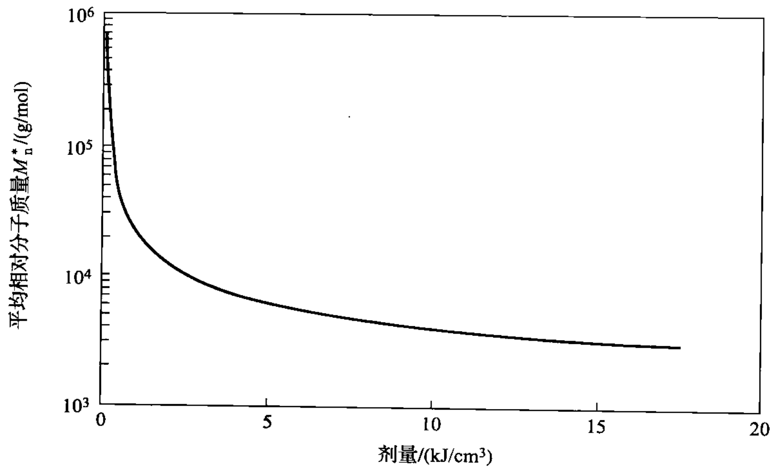


图 4-17 平均相对分子质量 M_n 与 X 射线辐射剂量的关系

光刻胶曝光后，经测定其相对分子质量分布是单峰的，峰值从 3000g/mol 到 18000g/mol 不等，取决于辐射期间受到的剂量。峰值分子量随光刻胶深度的增加而近似线性增加；也就是说，随吸收剂量的减少而近似线性增加［Mohr 等人，1989］。在光刻胶层的底部，吸收剂量必须高于显影剂量 D_{th}，而在光刻胶层的上部，吸收剂量必须低于损伤剂量 D_{dm}。图 4-6 给出了 X 射线沿着光源到样品路径的 X 射线的吸收，选择曝光时间和预吸收体，以便在 500μm 厚胶的底部能受到必要的显影剂量 D_{dv}，而在 500μm 厚胶的上部受到的剂量远小于 D_{dm}。用长波长曝光 PMMA 光刻胶，相应地需要更长的曝光时间，从而可能导致厚胶的上部过度曝光，低能量辐射则主要被吸收。

1993 年，Menz 和 Bley 以稍微不同的方式描述了辐射剂量对 LIGA 微结构质量的影响，图 4-18a 为在受到辐射前的典型的双峰 PMMA 的相对分子质量分布图，它的平均相对分子质量为 600000。图中的阴影部分表示 PMMA 要溶解的想对分子质量区域；也就是说，对于相应的温度和显影液，平均相对分子质量要低于 20000g/mol。因为在未辐射的 PMMA 中，平均相对分子质量低于 20000 的部分非常少，所以显影液几乎不起作用。在受到剂量 D_{dv} 为 4kJ/cm^{3}的辐射后，它的平均相对分子质量变得非常低，几乎可以全部溶解在显影液中（图 4-18b）。当 D_{dv} = 20kJ/cm^{3}时，全部的 PMMA 被迅速溶解（图4-18c）。在受到剂量大于损伤剂量 D_{dm}的辐射后，微结构由于形成气泡而损坏。所以要完全溶解 PMMA，并得到完整的 PMMA 结构，对于特定的 PMMA 来说，辐射剂量必须为 4～20kJ/cm^3，这表明 PMMA 板上部与下部受到的辐射剂量相差 5 倍。为了让此比值尽可能小，同步辐射光源的光谱的软 X 射线部分通常被预滤波器（比如 Kapton 公司所产的 100μm 的聚酰亚胺薄片）给滤掉，以减少上部与下部受到辐射剂量的差别。

KfK 公司开发的 X 射线曝光设备是防振动的；曝光腔的温度控制在 ±0.2℃；还包括一个可以让样品相对于掩膜版作周期性上下运动的精密扫描台。聚酰亚胺窗把加速器的高真空部分与充满氦气的曝光腔（200mbar）隔离开来。氦气的作用是作为曝光中基片和掩膜版的冷却剂［Becker 等人，1986］。IMM 研究所与 Jenoptik 公司合作，开发了用于深 X 射线曝光的扫描台，使得 PMMA 曝光厚度达 1000μm，据称其掩膜版到光刻胶的图形转写精度为

±0.3μm[Editorial, 1994]。

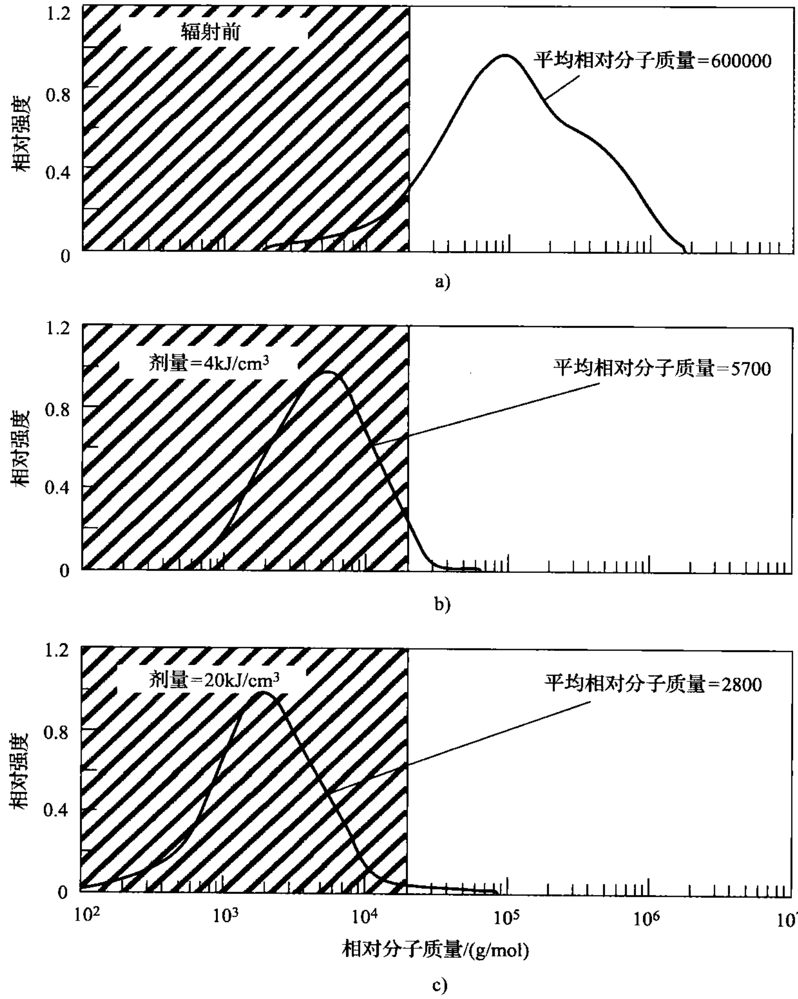


图4-18　PMMA相对分子质量分布

a）在辐射前　b）辐射剂量4kJ/cm³　c）辐射剂量20kJ/cm³

4.3.5.3　台阶式和倾斜的微结构

对于许多应用来说，台阶式和倾斜的微结构非常重要，例如，制造多层结构，或棱镜，或为脱模方便而需要带倾角的光刻胶结构。采用带台阶式吸收体的一块掩膜版来制造多层结构已经在前面的吸收体制造章节中讨论过了。我们提到用这种方法不总是有效。为了制造更好的台阶式微结构，有人提出首先用第一块X射线掩膜版制作的镍模具模压出PMMA微结构。接着，将凹凸结构的PMMA板通过第二块精密可调的X射线掩膜版光刻图形。该结构由两层光刻胶结构组成。上面的一层PMMA光刻胶结构通过模压形成微结构，下面的一层PMMA光刻胶结构由X射线光刻形成。[Harmening等人，1992]。底部的光刻胶具有高相对分子质量和粘性，而上面的光刻胶具有低相对分子质量和脱模剂。图4-19是其示意图。然后两段光刻胶结构经过电镀，得到金属模具，用该模具可制造两段式光刻胶结构。靠这种叠

加方式，可以实现多台阶式微结构。

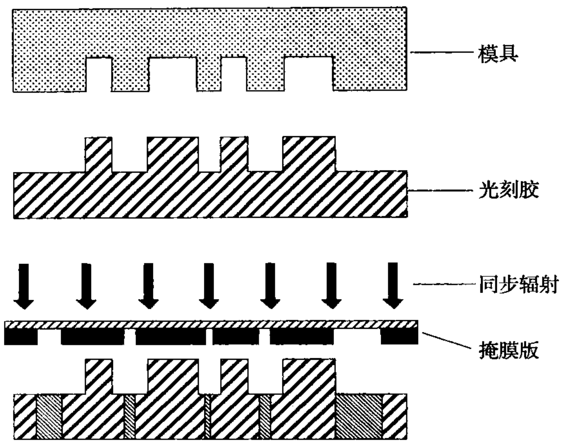


图 4-19　台阶式微结构

有几种方法实现倾斜的微结构。通过调制光刻胶的曝光时间和显影时间，制造倾斜的吸收体，倾斜曝光，或用 Tabata 在 2000 年提出的所谓的移动掩膜版方法来实现倾斜的微结构。

为了制造倾斜的吸收体，一块薄片材料要一边刻蚀，一边以一定的速度从刻蚀液中拉出来。倾斜曝光是指用改变同步辐射光与光刻胶平面的入射角（通常同步辐射光与光刻胶平面的入射角是 90°，即垂直）的方法来实现倾斜的微结构 [Bley 等人，1991]。采用此原理，也可以用倾斜的辐射光或使光源旋转辐射曝光方法来实现倾斜的微结构。倾斜的微结构的一个非常重要的应用是：用在光与波导结构的垂直耦合中 45°的棱镜 [Gottert 等人，1992b]。这种光学器件的表面粗糙度小于 50nm，用 LIGA 技术很容易加工，而用其他方法加工很难满足要求。由于倾斜的吸收体而引起的光刻胶的曝光剂量的减少或引起的光刻胶在显影液中溶解度的减少，都只给倾斜的微结构的倾斜偏差带来很小影响甚至无影响。

4.3.6 显影

为了最大限度地发挥同步辐射光刻的优势，必须保证曝光部分和未曝光部分的溶解速率之比大约为 1000。KfK 公司使用的显影液的成分比（体积分数）是：20% 的吗啉（tetrahydrol，4-oxazine），5% 的 2-丙烯酸-1（2-aminoethanol-1，主要是胺），60% 的二乙二醇单丁醚（2-（2-butooxyethoxy）ethanol）或者乙二醇，和 15% 的水 [Mohr 等人，1988a；Mohr 等人，1989；Ghica 和 Glashauser，1982]。这种显影液对未曝光的、高相对分子质量的、交联的 PMMA 区域具有很小的溶解度，而对于曝过光的 PMMA 区域具有很大的溶解度。同时，这种显影液比常用的薄 PMMA 光刻胶显影液表现出较少的由应力引起的龟裂。

对各种不同类型有机溶液或显影液的混合物系统的调查结果显示：溶解参数在 PMMA 的溶解度范围之外时，溶液溶解曝过光的 PMMA 速度较慢，但具有选择性溶解，而未曝光的区域没有出现应力引起的龟裂或者膨胀。溶解参数靠近 MMA 的溶液显示其溶解速率较快，但会产生龟裂或膨胀等严重问题。正如图 4-16 所示，超强的溶解液会导致在测试结构中有明显的圆锥形。在上述的系统调查中还发现了改进的显影液，它是吗啉和 2-丙烯酸-1

的混合液。它的灵敏度提高了30%，但是工艺范围变窄了许多［Mohr等人，1989］。

KfK公司已经开发了一套显影设备，它能连续且均匀地将显影液和清洗液传输到微结构的深处，并除去溶解的光刻胶。几块基片被垂直地装在转子上，并且每个结构面都朝外。在显影时，显影液流过要显影的光刻胶表面，再循环，连续过滤，温度控制在35℃。为了停止显影，采用低浓度的显影液，以防止已溶解的光刻胶再沉淀到图形上。为实现浸泡显影和喷雾显影，准备了三套独立的流路［Becker等人，1986］。

显影后，微结构用去离子水清洗，并在真空炉中干燥。另一种干燥工艺是甩干或用干燥的氮气吹干。这一阶段，器件可以是最终产品（如微光学器件），或者为下一阶段的电镀作准备的器件。

4.3.7 母模具制造方法的比较

X射线的高成本导致人们寻找制造高深宽比金属或微塑料母板的代替方法。

微模具（或微母板）可以用一系列其他的技术，例如数控机床、湿法体硅微加工工艺、精密电火花、深紫外光刻胶、深反应离子刻蚀、准分子激光和电子束描写方法来实现（见图4-2）。表4-9给出了LIGA微模具制造方法与其他金属模具制造方法的比较。例如，用电火花与X射线光刻制造微模具来比较，X射线光刻制造的微模具要好得多［Hagmann和Ehrfeld 1988］。用LIGA制造PMMA的最小尺寸可达0.1μm，复制的金属模具也没有缺陷。电镀后的结构也有优异的表面质量，表面粗糙度小于0.02μm［Hagmann等人，1987］。

表4-9 微模具制造方法的比较

参数	LIGA	深紫外光刻	深反应离子刻蚀	激光	数控机床	电火花
深宽比	100	22	10~25	<10	14（钻）	达到100
侧面粗糙度	<20nm	~1μm	~2μm	100nm~1μm	几μm	0.3~1μm
制造精度	<1μm	2~3μm	<1μm	几微米	见Madou（2002，7章，图7-2［仅x，y］）	几微米
是否要掩膜版	要	要	要	不要	不要	不要
最大高度	几百微米到1cm	几百微米	几百微米	几百微米	不限制	微米到毫米

深反应离子刻蚀和深紫外光刻胶，例如聚酰亚胺、AZ-4000和SU-8胶，最近常用来作微模具。关于干法刻蚀，正在达到越来越高的深宽比；尤其是低温深反应离子刻蚀具有很高的各向异性刻蚀特性，并在Bosch工艺中达到非常好的结果。但是，深反应离子刻蚀的侧面粗糙度仍是一个问题；干法刻蚀工艺优化了速度，但是脱膜问题还没有解决。对于小批量生产，模具的寿命不是主要问题，用反应离子刻蚀的方法制作的硅圆片可以直接用来制作模具，此模具可用来压5~30次［Madou，2002；Wimberger-Friedl，1999］。图4-20a所示为用这种硅模具在光盘上（实验室光盘）制造两点校正流体器件。湿法刻蚀的硅比反应离子刻蚀的硅的表面光滑得多，因此常用湿法刻蚀方法来制造硅模具。对更长使用寿命的模具，常采用金属模具和硅结构的金属化模具。硅圆片上的光刻胶结构也常用来作为塑料模具，因为工艺简单且成本低。图4-20b所示为用SU-8光刻胶模具在图4-20a所示 的实验室光盘上模

压制造的两点校正流体器件。在低压模压工艺中，这种模具只能使用几次（表面镀上一层金属膜，能延长其使用寿命），但是在高压工艺中需要改进。一种更好的方法是使用深紫外光刻胶电镀来产生金属模具，通常是镍或镍钴模具。图4-20c就是在作者实验室用 SU-8 胶生产制造的两点校正流体器件镍模具。深紫外光刻和深反应离子刻蚀都比 LIGA 更容易达到，并且将继续改进，比 LIGA 有更多机会。两者像 LIGA 一样都可以用来电镀，但是两者都没有达到像 LIGA 那样好的表面粗糙度和垂直度。

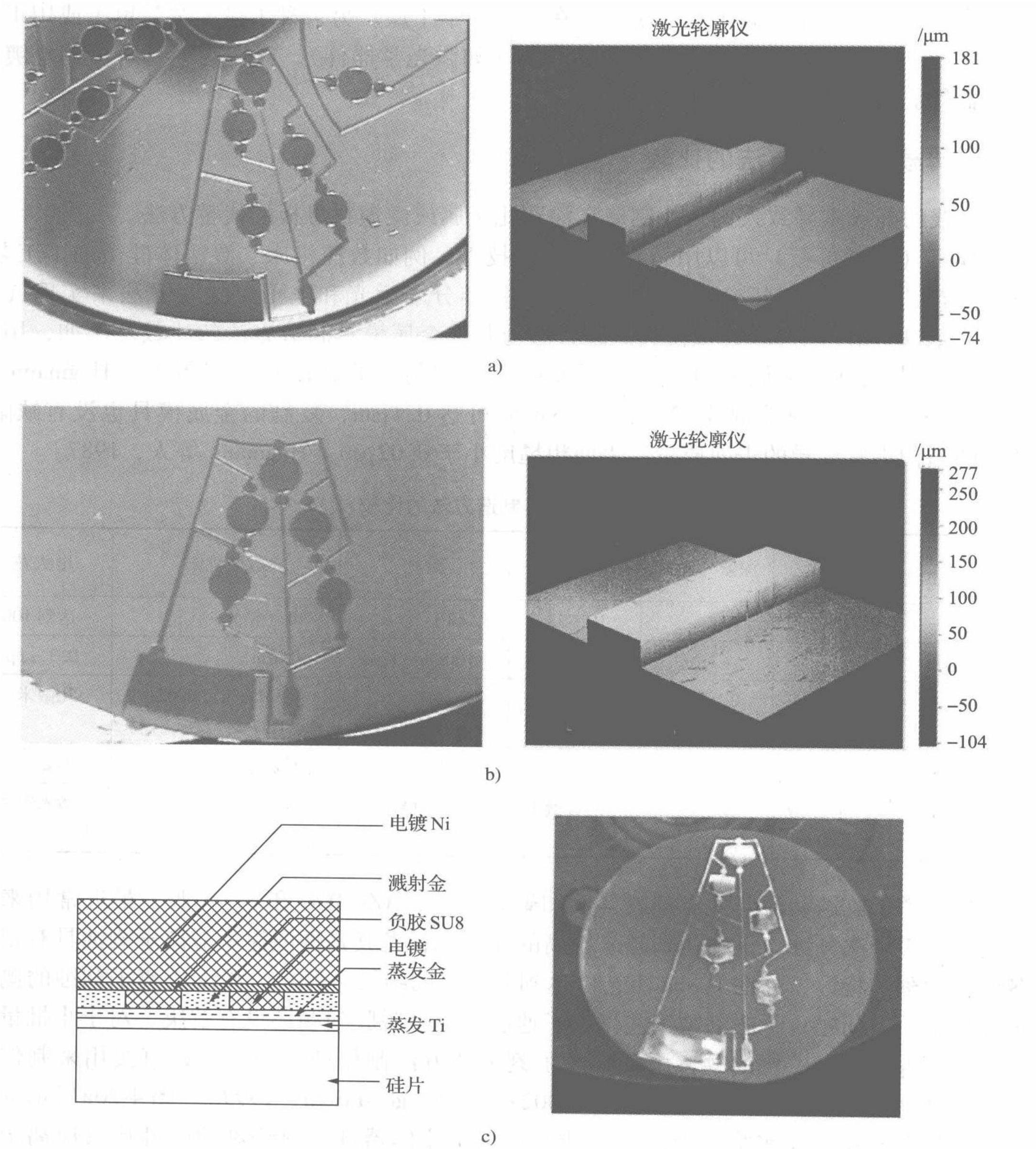


图 4-20

a）UCLA/OSU 的 Burstein Technologies 用深紫外光刻和深反应离子刻蚀制作的硅模具 b）UCLA/OSU 用紫外光刻制作的 SU-8 光刻胶模具 c）UCLA/OSU 用紫外光刻和电镀制作的镍模具；刻蚀的沟道深度用激光轮廓仪测量

其他的有竞争力的制作金属模具技术是激光加工法和超精密数控微细加工。这两种方法都是串行加工，速度很慢，但是我们仅考虑模具的生产性，这两种方法对于某些应用来说，还是很有竞争力的。

激光加工法的最小加工尺寸大约是 10μm，深宽比为 10：1。缺点是有的侧面有斜度，表面加工难以控制。加工时的再淀积层导致形状自锁和复制变形。飞秒激光加工可以减少再淀积层或消除再淀积层，且有很高的分辨率，应该进一步研究［Momma 等人，1997］。

对于加工大尺寸（>50μm）且误差和再现性约 10μm 的金属模具，传统的精密数控微细加工材料，如工具钢或不锈钢，就可以满足要求。这种技术的优点是工具钢模具就是传统的加工塑料的模具，所以它们的设计、强度、寿命的研究很成熟，加工复杂的三维结构也很容易。主要的不足是很难加工锐角或直角，表面质量通常很差（表面粗糙度为几微米）［Madou 等人，2000］。与此相反，光刻方法可制造表面质量很高的模具（表面粗糙度 <0.1μm)，也可制造锐角或直角。但是，光刻方法不能用来加工传统的工具钢材料。基于钻石刀的微铣削和微钻孔［Warrington，1999］加工的表面粗糙度 <1μm［Roberts 等人，1997］。基于钻石刀的方法能达到的最小加工尺寸大约为 10μm，但只适合于加工“软”金属，如镍、铝和铜。

表 4-9 中 LIGA 最可能的应用依然是金属模具制造，因为它有其他方法无法替代的小的侧面粗糙度值、小的最小加工尺寸和高深宽比。从表 4-9 中可看出，LIGA 技术制造金属模具在表面粗糙度和精度方面具有有利地位。

金属模具制造技术总结如下［Becker 和 Gatner，2000］：

- 模具必须脱模，所以模具的倾角控制很关键，例如，横向钻蚀容易发生模具在脱模时的自锁。
- 模具最重要的参数包括模具寿命和深宽比，强烈地依赖于模具表面质量。
- 模具与高分子材料的界面化学至关重要，必须控制。

4.3.8 金属电镀

4.3.8.1 导言

LIGA 和准 LIGA 中的重要一环是金属电镀，靠它复制光刻胶模具。这种附加的工艺包括无电解电镀和电解电镀。

4.3.8.2 无电解电镀

4.3.8.2.1 导言

无电解电镀就是靠化学方法连续淀积厚金属，而不加电压也没有消耗基片，它最重要的一点是采用充分的氧化反应代替电解电镀中的基片溶解。图 4-21 通过电镀厚度与电镀时间的关系给出无电解电镀和电解电镀的差别。电解电镀是自我限制的，而无电解电镀不是［Mallory 和 Hadju，1999］。无电解电镀中，镍离子的减少［见反应式（4-1)］靠次磷酸盐的氧化反应［反应式（4-2)］来补充，得出镍电镀的总反应式（4-3)。

减少： $Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni$ 反应式（4-1)

氧化： $H_2PO_2^- + H_2O \rightarrow H_2PO_3^- + 2H^+ + 2e^-$ 反应式（4-2)

总反应： $Ni^{2+} + H_2PO_2^- + H_2O \rightarrow Ni + H_2PO_3^- + 2H^+$ 反应式（4-3)

原理上反应式（4-1）一直继续，直到溶液中的次磷酸盐耗尽为止［见反应式（4-2）］。在电解电镀中，反应式（4-1）只要当整个基片表面覆盖了镍以后就停止。与反应式（4-1）平行的是，出现严重的氢减少。

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \qquad 反应式（4-4）$$

大量的氢生成会破坏电镀金属膜的质量，因此必须避免。氢生成速度与电镀金属膜速度没有直接关系，而主要取决于还原剂分子。在无电解电镀中，电镀可能在容器侧壁瞬间开始由于溶液是热动态不稳定的，所以需要稳定剂（即催化抑制剂）。如硫脲、Pb^{2+}和巯基苯并噻唑（mercaptobenzothiazole）等。

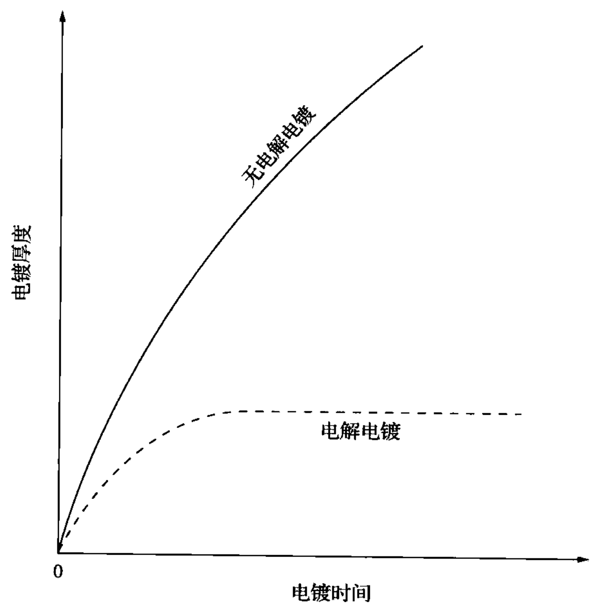


图 4-21 无电解电镀和电解电镀中，电镀厚度与电镀时间关系的比较

除了稳定剂、金属盐和还原剂外，无电解电镀溶液还包括其他的添加剂，如络合剂、缓冲剂和促进剂。络合剂起缓冲作用，以防止 pH 值减少得过快。络合剂也防止金属盐的析出，并减少自由金属离子的浓度。缓冲剂保持淀积反应在要求的 pH 值范围内。促进剂又叫兴奋剂，可增加电镀速率到可接受范围，但并不造成电镀液的不稳定。这些促进剂是负离子，如 CN^-，被认为有使阳极氧化更容易的作用。例如，在无电解电镀铜时，咪唑、嘧啶和吡啶组成的混合物能增加电镀淀积速率到 40μm/h。无电解电镀必须在活性基片表面开始出现，接着通过电镀本身的催化作用继续电镀。因为电镀催化减速反应，即“自动催化”，经常用来描述电解电镀过程。无电解电镀不是一种昂贵的技术，常用来作导体或非导体（如 ABS、聚丙烯、聚四氟乙烯、聚碳酸酯等）的电镀。在非活性表面，如塑料和陶瓷的无电解电镀中，需要催化工艺。最常见的光敏处理表面的方法是在 $SnCl_2$/HCl 中浸一下，或浸泡在 $PdCl_2$/HCl 中［Mallory and Hadju，1990］。这种化学处理为初始电解电镀提供了一条化学路径。

可以用复合电镀制造金属合金，如镍-磷、镍-硼、钴-磷、钴-硼、镍-钨、铜-锡-硼和钯-镍。在镀镍工艺中，根据有无磷和硼，用不同的无电解电镀溶液来优化硬度、有效腐蚀保护

或磁学特性。最近的研究表明，复合材料也能由复合电镀来产生。经过细化，固体颗粒材料加入电镀溶液中，然后扩散。镍与铝、金刚石、碳化硅和聚四氟乙烯的无电解电镀已达到市场化程度。表4-10所示为常见的无电解电镀液［Mallory 和 Hadju，1990］。

表4-10 常见的无电解电镀液

组 成	浓度/L	应用/评价	pH	温度/℃
Au	1.44g$KAu(CN)_2$，6.15gKCN，8gNaOH，10.4gKBH_4	板线与硅IC连接；n-GaAs欧姆接触	13.3	70
Co-P	30g$CoSO_4 7H_2O$，20g$NaH_2PO_2 \cdot H_2O$，80gNa_3 citrate. $2H_2O$，60gNH_4Cl，60gNH_4OH	磁学特性	9.0	80
Cu	10g$CuSO_4 \cdot 5H_2O$，50g罗谢尔盐，10gNaOH，25mL conc. HCHO（37%）	印制电路板	13.4	25
Ni-Co	3g$NiSO_4 \cdot 6H_2O$，30g$CoSO_4 \cdot 7H_2O$，30gNa_2 malate1/$2H_2O$，180gNa_3 citrate. $2H_2O$，50g$NaH_2PO_2 \cdot H_2O$		10	30
Ni-P	30g$NiCl_2 \cdot 6H_2O$，10g$NaH_2PO_2 \cdot H_2O$，30g糖胶	钢的抗腐蚀和磨损	3.8	95
Pd	5g$PdCl_2$，20gNa_2 EDTA，30gNa_2 CO_3，100mlNH_4 OH（28% NH_3），0.0006g硫脲，0.3g联氨	淀积速率 0.26μm/min		80
Pt	10g$Na_2Pt(OH)_6$，5gNaOH，10g乙胺，1g水合肼（加入后一直保持该浓度）	淀积速率 12.7μm/h		35

4.3.8.2.2 在IC和微细加工中的无电解电镀

IC业中，无电解电镀有广泛的应用，表4-11和表4-12列举了一些。图4-22中，以掩埋导体铜无电解电镀工艺为例，来说明它在IC中的应用。铜掩埋导体的制造工艺如下：①光刻电介质材料，②各向异性干法刻蚀来实现图形转移，③蒸镀铝种子层，④用剥离（lift-off）法光刻种子层，⑤用无电解铜填充沟道，⑥用旋涂玻璃法（spin-on glass，SOG）平坦化表面。

表4-11 在IC工业和微细加工中的电化学应用

光电路板
• 单层或多层树脂板 • 柔软的电路板 • 电闪耀钢板 接触和连接器 • 导线 • 接触点（插头与插座） • 开关等 机柜和封装 • 腐蚀保护表面 • 电磁屏蔽 • 装饰目的（阳极氧化，喷图） 用于器件制造的辅助设备 • 贴网掩膜版

（续）

光 电 路 板
• 金属蒸发掩膜版 • X 射线掩膜版 • 金刚石锯和切割工具 主动元器件 • IC 芯片 • 磁头 • 记录面 • 显示 • 抗磨损表面 芯片运载和封装 • 磁带封装芯片 • 表面安装板 • 双直列封装 • 针头网格阵列封装 • 多层陶瓷封装 • 混合封装

表 4-12 水解电化学或化学技术是获得理想结果的惟一手段的状态

- 不规则表面的均匀电镀
- 粗糙表面的平坦化
- 通过小孔中电镀
- 合金的形成
- 组分调制结构
- 非晶态金属膜
- 无掩膜版、快速、选择性淀积的金属和合金
- 塑料掩膜版图形的最忠实的复制
- 带高深宽比的最小尺寸
- 复合粒子（金刚石，WC，TiC，氧化铝，聚四氟乙烯，油等）的金属淀积
- 抗磨损表面
- 抗腐蚀表面
- 非多孔阳极膜的均匀厚度
- 带多孔结构阳极膜
- 在不规则表面上的非常均匀的厚的无孔高分子膜
- 非常均匀的厚的无眩晕的玻璃表面
- 无应力的金属或半导体的成形和电加工
- 电刨光金属表面到镜面

在微细加工应用中，无电解电镀的用途除与在 IC 加工中一样外，还可以用来制造各种高深宽比的金属、合金甚至复合材料的微结构。正如我们看到的那样，电镀速率的均匀性和从母光刻胶模具中分离出来是一个新的挑战。无电解电镀由于其工艺简单性（因为不要特殊的电极），比电解电镀要优越，也使得在 CMOS 电子中的 LIGA 和准 LIGA 工艺组合得到简化。另外，无电解电镀的镍比电解电镀的镍的应力更小，在大多数机械结构中，这一点相当重要，主要原因是无电解电镀工艺中的温度比电化学工艺的高很多。在 LIGA 模具中给出了几个例子［Harsh 等人，1988］。

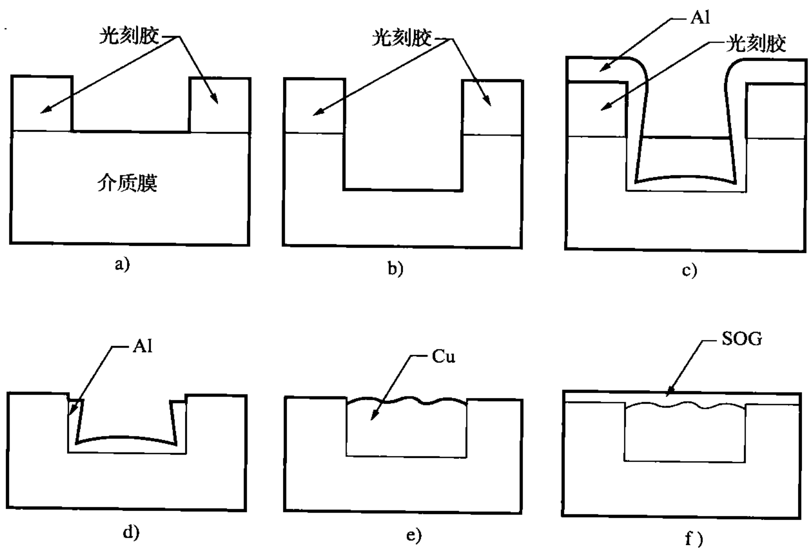


图4-22 半导体掩埋工艺概略图
a）光刻电介质材料 b）各向异性干法刻蚀来实现图形转移 c）蒸镀铝种子层
d）用剥离法光刻种子层 e）用无电解铜填充沟道 f）用旋涂玻璃法平坦化表面

4.3.8.2.3 电镀层的厚度测量

决定无电解电镀速率的方法可分为两种：电化学方法和非电化学方法。电化学方法包括Tafel外插、DC极化、AC阻抗和阳极溶出等方法。非电化学方法包括权值增益、光学吸收、阻抗探测和声学法。以上每一种方法的详细情况请参考［Ohno，1988］。

4.3.8.3 电解电镀

4.3.8.3.1 导言

在典型IC应用的聚合物掩膜版电解电镀中，必须在介电基片上淀积金属导体。介电基片上首先溅射一层薄的金属粘接膜（钛、铬等），再溅射一层导电种子层（金、铂、铜、镍、镍铁等）。薄的金属粘接膜厚度约为50～100Å，而导电种子层的厚度为150～300Å［Romankiw等人，1973］。对导电种子层的要求是连续导电性和较低的表面电阻。经过紫外曝光、电子束曝光或X射线曝光，显影掉被曝光部分，并形成光刻胶图形后露出导电种子层，就可以开始电镀。

IC工艺试图避开湿法刻蚀技术，但是IC和微细加工都需要重新认识电化学技术是一个切实可行的解决方法［Romankiw等人，1976］。例如，在微细加工中，电解电镀能从光刻胶的模具中复制高保真的金属模具。特别是用LIGA电镀工艺形成微器件时（见图4-1），带有光刻胶结构的导电基片作为阴极。金属层从导电基片上按光刻胶结构填充空隙，因此形成互补的金属结构。使用一种包含显影剂的溶液，可以保证完全去除油脂并准备电镀。制作金属浮雕结构是电镀工业中非常著名的技术。这一技术也是用来制作转写CD中的亚微米结构的工具。由于LIGA的高深宽比（比CD模具工艺高几个数量级），LIGA中的电镀面临新的挑战。

Romankiw 在 LIGA 的电镀工艺方面做了很多开创性的工作，他利用 X 射线光刻在聚合物掩膜版上电镀金，得到了可以制作高存储密度、高深宽比和高精度的结构。Romankiw 在 PMMA 板上利用 X 射线光刻，制作了宽为 1μm，深度为 20μm 的小孔，并在小孔里面通过电镀填充了 8μm 厚的金 [Spiller 等人，1976]。到 1975 年为止，他和他的研究小组用电镀方法制作了 300×300 原子断面的微导线 [Romankiw 等人，1993]。

4.3.8.3.2 电解电镀

电解电镀发生在电解液中，反应涉及在偏置下的电流。我们举一个电镀镍的例子，在含 $NiCl_2$ 的 KCl 溶液中，炭棒为阳极（不会被 Cl_2 腐蚀）、金为阴极（为镀镍而要求的惰性表面）。在溶液中，镍淀积在阴极而 Cl_2 从阳极放出。此工艺不同于无电解电镀镍，无电解电镀镍的阴极和阳极工艺发生在分离的电极；而在电解电镀中，是受所加偏置电压的影响，不是受化学还原剂的影响。电解电镀中，重要的参数是 pH 值、电流密度、温度以及有无搅拌和溶液成分。放出的氢气量和镀镍淀积速率取决于 pH 值、温度和电流密度。由于在 LIGA 制造金属微结构工艺中，造成缺陷的主要原因是氢气泡的出现，这三个参数需要很精密的控制。氢气泡造成的污染物被吸附在 PMMA 结构上，造成电镀的镍结构有许多小孔，所以电解液必须保持干净，例如通过有 0.3μm 小孔的膜滤波器循环过滤 [Harsch 等人，1988]。除了典型的杂质，如灰尘或溶解的阳极材料，主要的杂质是随着 pH 值的增加而在阴极附近形成的氢氧化镍和加湿剂中的有机分解产物。氢氧化镍和有机分解产物通过监控 pH 值和用活性炭吸附有机分解产物的方法，在某种程度上可以避免。

4.3.8.3.3 有限扩散反应

在电极反应出现前，电解液中的种子必须在电极之间来回转移。由于种子被消耗或者通过电化学反应在电极表面产生，在电极表面的种子浓度比在块状的电解液中的，分别变得更大或变得更小。设在块状的电解液中（$x=\infty$）的种子浓度为 C_0，电极中的浓度梯度由式（4-5）表示：

$$dc/dx = (C^0_{x=\infty} - C_{x=0})/\delta \tag{4-5}$$

其中，$C_{x=0}$是电极表面种子的浓度，d 代表边界层厚度。从电势和热动力的关系我们得出浓度差导致过电势：

$$\eta_c = (RT/nF)\ln(C_{x=0}/C^0_\infty) \tag{4-6}$$

这里浓度极性用 η_c表示，n 是反映涉及到的电子数。根据法拉利定理，我们以电流方式重写式（4-5）：

$$i = nFD_0(C^0_{x=\infty} - C_{x=0})/d \tag{4-7}$$

其中，D_0表示扩散系数（cm^2/s），n 表示电子转移的数量。在某一电势 η_c下，到达电极的种子立即被消耗掉，从那个电势开始，电活性种子的表面浓度降到零，也就是说，$C_{x=0}=0$，则得到有限电流密度 i_l：

$$i_l = nFD_0C^0_\infty/\delta \tag{4-8}$$

这个方程表示有限电流与反应体浓度成正比。基于这一点，典型的电流传感器被用作分析器件。我们改写式（4-6）：

$$i = i_l(1 - \exp(nF\eta_c/RT)) \tag{4-9}$$

图 4-23 为阴极有限扩散反应。阴极电流很快变得饱和，而激发控制电流迅速上升。

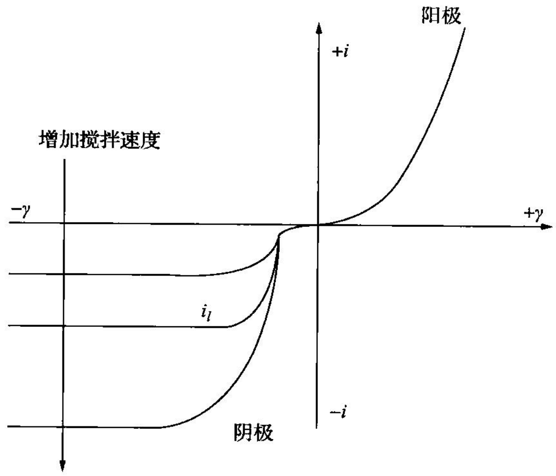


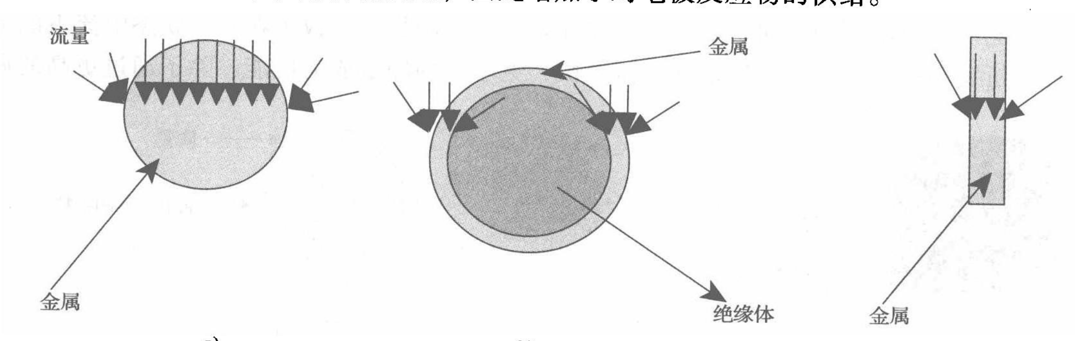
图 4-23 对不同搅拌速率的阴极有限扩散反应。
阴极有限电流表示在任何大负过电势值下达到饱和状态

浓度过电势和激发过电势有不同的起源。在激发过电势中，随着 η 的增加，i 对 η 的斜率增加。在传输极限情况下，随着 η 的增加，i 对 η 的斜率减小，对于足够大的过电势，i 对 η 的斜率变为0。如图 4-23 所示，电解液的搅拌强烈影响极限电流，越高的搅拌速率越促进活性种子向电极的对流传输，因而就有越小的边界层 δ。

4.3.8.3.4 微电极的非线性扩散效应

电化学反应，例如电镀或电溶解受到电极尺寸相对于扩散层厚度的影响。随着扩散层尺寸变小，宏观的电化学理论被打破，我们通过微型化，得到了许多意想不到的有利结果。

根据式（4-8），在大面积基片 A 中的总有限扩散电流 $I_l(I_l=i_l\times A)$。对于小空间隔离的电极，如果小到它的电极尺寸可与扩散层厚度尺寸相比，那么就要考虑曲线效应引起的非线性扩散。图 4-24 为对各种不同微电极形状的扩散效应。搅拌速率分析表明曲线效应越严重，从各个方向的种子扩散就越容易发生，因此增加了对电极反应物的供给。



a) b) c)

图 4-24 小圆（电极侧视图）圆环（电极平视图）带状微电极的流量。
a）小圆 b）圆环 c）带状微电极

因线性扩散而产生的扩散层厚度与时间相关，由下式决定［Madou 和 Morrison，1989；Fleischmann 等，1987］：

$$\delta = (\pi D_0 t)^{1/2} \tag{4-10}$$

把式（4-10）代入式（4-8），得到“Cottrell 方程”：

$$I_l = nFAC_\infty^0 [D_0/(\pi t)]^{1/2} \tag{4-11}$$

此方程表示在电势阶跃响应足够引起电活化种子的表面浓度达到零后，电极上的电流-时间关系。在电势阶跃响应后的一小段时间内，此方程式是适用的，不管电极的几何尺寸和搅拌速率如何，只要扩散层厚度远小于流体动力学的边界层厚度即可。在微电极的边界上的非线性是从 Cottrell 方程推导的结果。带校正项的总电流时间关系变成：

$$I_l = nFAC_\infty^0 [D_0/(\pi t)]^{1/2} + AnFD_0(C_\infty^0/r) \tag{4-12}$$

对于长时间和小电极，预测式（4-12）中校正项的值很大。实际上，超微小电极的研究常从电势阶跃加上后的线性回归测量电流对 $t^{-1/2}$的关系着手。截距给出稳定的状态项。这一扩散限制电流项 $I_{l,m}$，在经过足够的时间及超微小电极情况下变为［Fleischmann 等人，1987］：

$$\begin{aligned} I_{l,m} &= \pi rnFD_0C_\infty^0 \text{（圆盘）} \\ I_{l,m} &= 2\pi rnFD^0C_\infty^0 \text{（圆半球）} \\ I_{l,m} &= 4\pi rnFD_0C_\infty^0 \text{（球）} \end{aligned} \tag{4-13}$$

式（4-12）的校正项中，有电极表面面积 A 除以半径 r。因此，主要的电荷转移发生在电极的外表面。这里有尺度效应。在微领域，一维线性尺度效应很重要。例如，在微领域中，一维线性尺度表面张力是很主要的力。在目前的情况下，既然 $I_{l,m}$与电极半径成正比，而背景电流 I_c与面积（约 r^2）成正比，那么法拉第电流（电荷电流）与背景电流的比应该随电极半径（$1/r$）的减少而增加。对于电镀来说，这意味着小尺寸处的电淀积速率更快；对于传感器应用来说，这意味着更高的信噪比或改善的灵敏度。后者使得用微电极来探测电流具有非常高的灵敏度。

对于单一的微电极，分析电流保持得很小和分析增益是相对的。但是，用并行连接且绝缘层隔离的微电极阵列（图 4-25）可以很好地解决这个问题。在超小电极阵列中，当阵列空间足够大时，电极就相当于一定数量的单一微电极的集合，这种结构使分析电流比一个单电极高得多。这种增益是临时的，因为在各个微电极附近的扩散层以式（4-10）的速率扩张至绝缘表面。重叠出现的时间是电极尺寸和阵列空间的函数，导致了在稳定状态电流下的减少。在分析实验中，在较高电流条件下，更快、更敏感的测量成为可能。除了通过更高的质

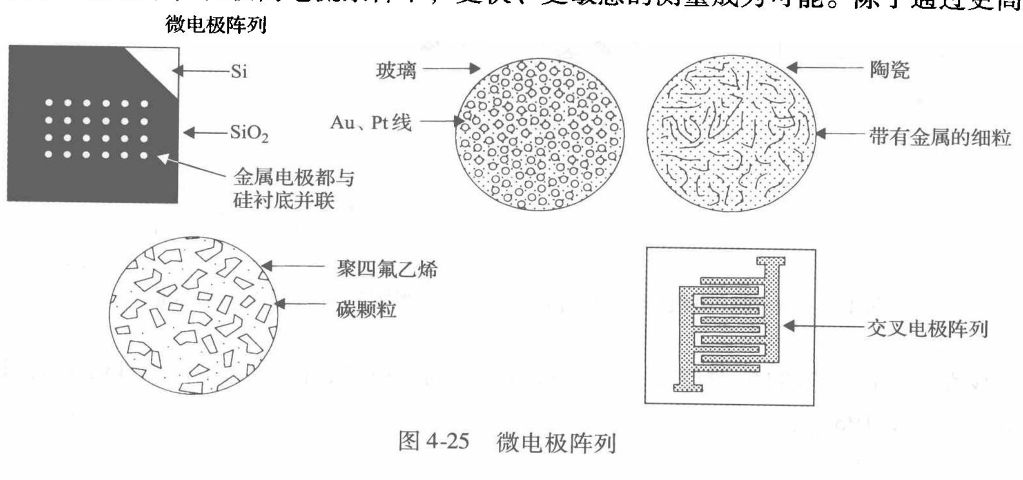


图 4-25 微电极阵列

量传输而得到更高的电流或改善信噪比外，采用多组平行电极可使信号更均匀，同时阵列能提高增益（即电极数量 n 增加而 S/N 改善）。使用微电极的其他优点是：

- 在超小电极时，更高的质量传输率，使反应时间缩短（更快的动能）；
- 超小电极阵列，能够更高效地收集电发生核；
- 在高敏感性介质（包括空气）中，电化学测量成为可能［Madou 和 Morrison］。

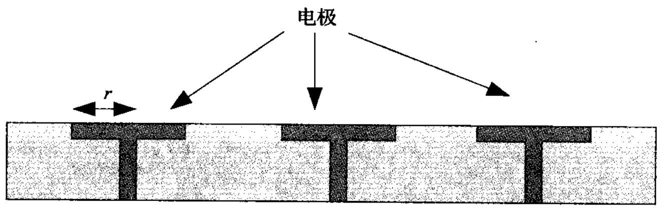
在式（4-8）中，加工边长为 L 的小反应腔，使 L 小于扩散层厚度 δ，也能增加电化学传感器的灵敏度。δ 被更小的 L 代替，增加了扩散限制电流 I_l，这可以应用到薄层通道的流量器件设计中。

当考虑埋在光刻胶中的小金属圆盘时，对于大基片（r 大或 $I_{l,m}$ 小），其非线性扩散可以忽略不计。如果 r 变小（也就是说，r 尺寸小于 δ），$I_{l,m}$ 对总电流的贡献将变得大于 I_l；即相对于大电极，出现向小电极增强的质量传输。因此，我们预测非线性行为增加了小结构的电镀速率。

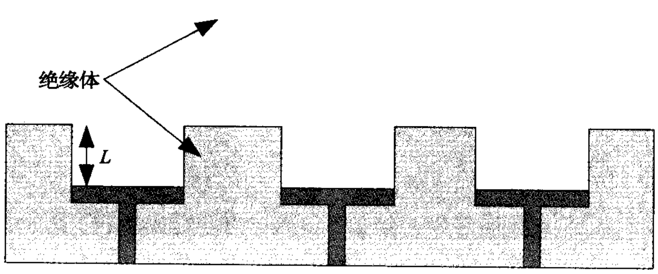
影响小基片上的电镀速率的另一个因素是导体平面相对于绝缘层的位置。式（4-12）中的修正项是从嵌入式微盘电极获得，即电化学活性基片和诱电体绝缘层水平时（图4-26a）的公式。如果导体微盘相对于绝缘层是凹进去的话（图4-26b），在孔里的扩散也必须考虑，$I_{l,m}$ 公式校正如下：

$$I_{l,m}=AnFD_0\left[C_{\infty}^{0}/(r+L)\right] \tag{4-14}$$

其中，L 表示凹进去的深度。质量传输仅在基片面积较大、L 较小时增强。1993 年 Van der Putten 等人发现在较小的凹进去的面积（$r \leqslant L$）的淀积速率比大面积基片的要高，因为对于更小的凹进图形来说，过填充更容易进行。在 LIGA 电镀工艺中，我们讨论当 $r \ll L$ 的情况，即 PMMA 里的金属层图形凹陷得很深的情况。由于 LIGA 能得到高深宽比（L/r 大），这样扩散层厚度被微结构聚合物层“人为地”增加，因为对流的流体很难到达深沟的底部。



a)



b)

图4-26 非线性扩散

a）嵌入式电极 b）凹微电极

如图4-26所示，具有较小的扩散层厚度但尺寸相同的微电极，由于受到非线性扩散的影响［式（4-13）］而额外增加电流，其淀积速率要快得多。另一方面，如式（4-14）所示，电流的非线性扩散的贡献随 r 的减小而增加，随 L 的增加而减小。高深宽比图形比低深宽比图形的淀积速率要更慢。但是，高深宽比图形中，氢离子的消耗导致局部 pH 值的增加。如果没有搅拌，会形成一层氢氧化镍绝缘层而阻止进一步的电镀。所有这些因素使淀积速率比大面积、低深宽比图形的预期淀积速率（线性扩散模式）更慢，从而导致生产成本提高。

导致电镀高深宽比图形缺陷的主要原因是光刻胶图形中的不完全浸润。在温度为50℃时，PMMA 和电解液之间的接触角是70°～80°。因此浸润剂不取决于浸润微通道的塑料结构表面。如果使用浸润剂，PMMA 和电解液之间的接触角从80°降到5°［Harsch 等人，1988］。在微器件的电解电镀过程中，浸润剂需要有比常规电镀更高的浓度。从图4-27中可以看出浸润剂的明显效果。如图4-27a所示，加入硫酸镍电镀液（见表4-13）中的浸润剂浓度仅是2.5mL/L，导致直径为50μm的镍柱电镀失败。在同样的实验中，5μm和10μm的镍柱一点也没形成。如果将浸润剂的浓度增加到10mL/L，能很好地形成5μm的镍柱，如图4-27b所示。

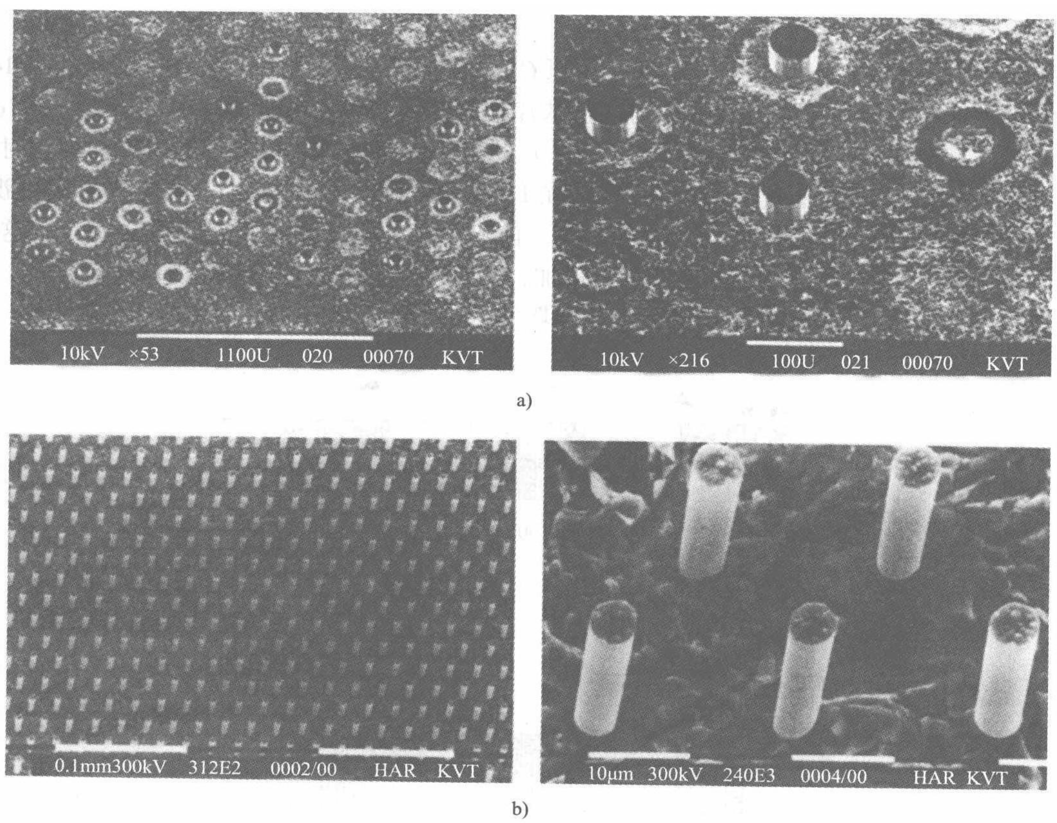


图4-27 电镀各种不同直径镍柱

a）直径为50μm的镍柱。加入硫酸镍电镀液浓度为2.5mL/L。许多50μm的镍柱已经没有了。5～10μm的镍柱一点也没形成 b）直径为5μm的镍柱。加入硫酸镍电镀液浓度为10mL/L。形成的5μm的镍柱都完好无损

表4-13　电镀镍的主要成分和条件

参　　数	数　　值
镍金属（磺酸盐）	76～90g/L
硼酸	40g/L
湿润剂	2～3mL/L
电流密度	1～10A/dm^2
温度	50～62℃
pH值	3.5～4.0
阳极	去极性硫酸液

4.3.8.3.5　制作金属部件和金属模具

在电镀工艺中，金属层厚度的稍微不同是不可避免的。金属样品用金刚石浆来磨平金属样品的表面，并稍微调整金属样品的高度。在完成打磨电镀的LIGA或准LIGA的工件后，靠氧等离子体灰化或剥离液剥离，使主要的金属形状从光刻胶中分离。在交联PMMA的情况下，光刻胶再一次暴露在同步辐射中，使光刻胶更容易从剥离液中剥离。

如果金属部件需要作为模具使用，那么金属要再多电镀几个毫米以产生单一的模具（见图4-28）。在这种情况下，为了避免模具在与基片分离时损坏模具，有时候需要电镀一个中间层以增加粘结力。同时也可以防止起毛边。由于光刻胶不能很好地粘合基片，这样电镀液会在光刻胶和粘合基片之间渗透，或者由于电镀液侵蚀光刻胶和基片的界面而出现底部电镀。最后，界面中的微裂纹也许引起底部电镀。毛边很容易靠选择性腐蚀剂消溶薄的辅助金属层和在不加机械载荷移除模具的情况下去除。在观察到底部电镀现象时，Galhotra等人在1996年将曝光显影的PMMA简单机械地钳位到电镀的镍板上，出乎意料的是，得到了很好的电镀结果。

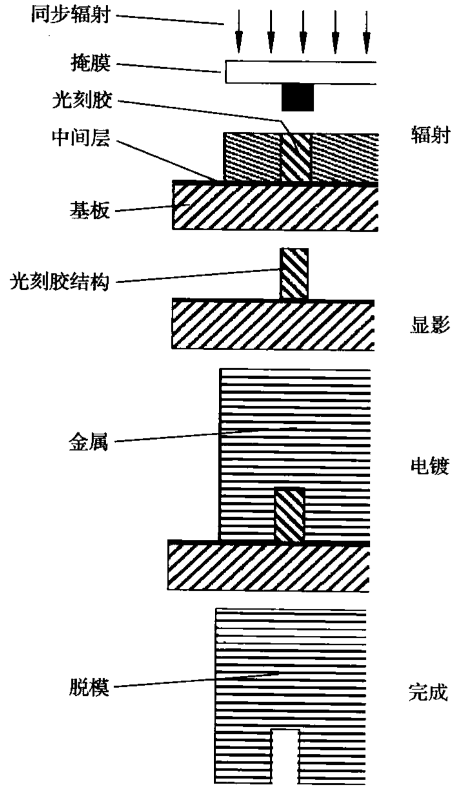


图4-28　LIGA模具

4.3.8.3.6　镍电镀

电镀镍的物理性质。在LIGA和准LIGA的电镀中，镍和铜是最常用的金属。表4-13为电镀镍用的硫酸镍电镀液的配方。在硫酸镍和硼酸（缓冲剂）中常加入少量的阴离子激活湿润剂。硫去极性的镍小球用作阳极（硫去极性的镍是让硫浇铸到阳极，以帮助阳极腐蚀并保持阳极处于激活状态），并装在一个钛制的篮内［Maner等人，1988］。表4-13列出了其工作参数。在不需要添加任何添加剂的情况下，硫酸镍电镀液电镀出的镍具有很小的内部应力，因此避免了产生更多缺陷的一个因素。电镀液在50～62℃之间工作，pH值界于3.5～4.0。电镀时，电流密度最大达到10A/dm^2。生长速率为12（电流密度为1A/dm^2）～

120μm/h（电流密度为10A/dm²）之间。

电镀镍的硬度根据电镀条件的不同，可以在200～350维克（Vickers，硬度单位）之间变化。随电流密度的增加，硬度减少。为了达到350维克的最高值，电镀必须在电流密度为1A/dm²的条件下进行。如果要求内部压应力低于20N/mm²（1N/mm²=1MPa），也必须在低电流密度下电镀。电镀镍时，其内部应力不仅受电流密度的制约，还受电镀层厚度、pH值、温度和溶液搅拌的影响。在脉冲电镀的情况（见下文）下，脉冲频率对内部应力也有显著的影响［Harsch等人，1988］。

从图4-29看出，薄的镍膜有很高的应力，且随膜厚的增加，应力急剧减少。对于电镀厚镍，应力趋于一定。在电流密度为10A/dm²时，厚的镍膜具有压应力；在电流密度为1A/dm²时，镍膜具有拉应力；而在电流密度为5A/dm²时，镍膜的应力趋于零。搅拌对减少应力的作用很明显，这表明到阴极的质量传输是决定最终应力的重要因素。因此，由于高深宽比结构不能像大尺寸结构那样得到充分的搅拌，造成应力在电镀的小结构中很集中。由于在最薄的镍膜中应力最大，1988年，Harsch等人独立研究了5μm镍膜的内部应力情况。在三种不同的温度（42℃，52℃，62℃）下，电流密度为2A/dm²时，5μm镍膜的内部应力几乎为零。在62℃时，2A/dm²的内部应力为零，但在整个电流密度范围内（1～10A/dm²），内部压应力为20N/mm²。电流密度为2A/dm²时，5μm镍膜的内部应力为最小时的电镀液（表4-13）的pH值为3.5～4.5。镍的浓度（76～100g/L）和湿润剂浓度似乎不影响其内部应力。在脉冲电镀的情况（见下文）下，脉冲频率越高，内部应力越小。

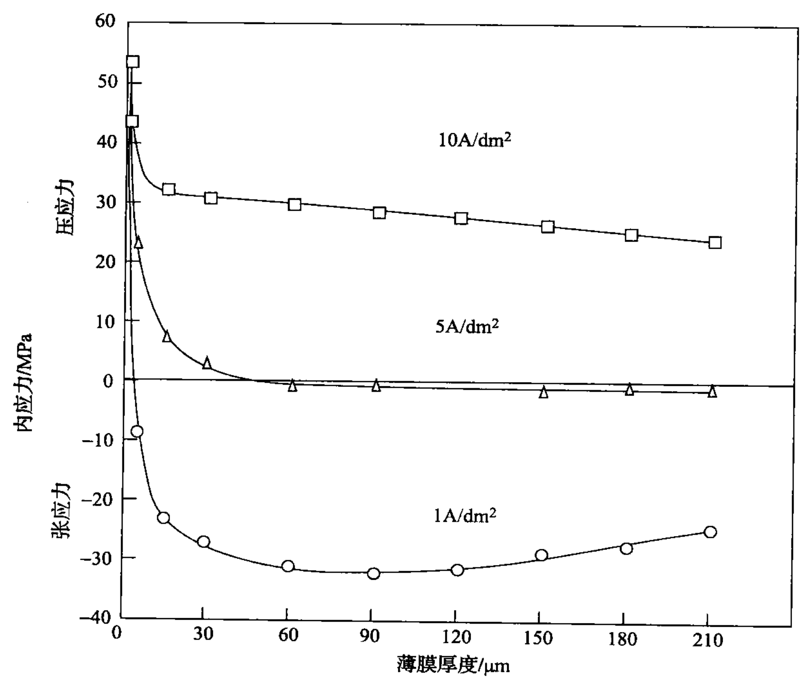


图4-29 镍膜的厚度对内部应力的影响。使用的电镀液如表4-13所示（pH=4，温度=52℃）

1992年，Mohr等人用镍悬臂梁的电磁驱动方法，研究了镍LIGA结构的长期稳定性。破坏悬臂梁结构所需要的应力循环数N依赖于应力幅度S，由疲劳曲线或S-N曲线决定（所

加的力为 X 轴，破坏悬臂梁结构所需要的应力循环数 N 为 Y 轴）。实验结果表明由 LIGA 技术制造的镍悬臂梁的长期稳定性已达到退火硬化的体块镍材料的文献数据。通常，应力导致裂纹产生，裂纹常在结构的表面开始。因为微结构有高的表面体积比，S-N 曲线被认为与宏观结构的不同，但到目前为止，这种现象还没被观察到。相反地，似乎微小结构更稳定。

脉冲电镀镍。对于要用快速淀积（淀积速率超过 120μm/h）方法制造的微器件，减小镍的内部应力则靠提高电解液温度和采用其他电镀的方法。提高电解液温度不是最好的选择，但是选择其他的电镀方法还有待进一步研究。例如，使用脉冲（=500Hz）电流代替直流电压法可以影响镍的一些重要性质，颗粒大小、纯度、多孔等特性可以在不加有机添加剂的情况下得到改变［Harsch 等人，1988］。在脉冲电镀中，电流脉冲有三个参数表征，即脉冲电流密度 i_p、脉冲持续时间 t_d 和脉冲间隙 t_p。这三个独立的变量决定它的平均电流密度 i_a，i_a 是影响电镀质量的一个重要参数，表达式为：

$$i_a = [t_d/(t_d + t_p)] i_p \tag{4-15}$$

脉冲电镀由于有更高的淀积电势，从而得到更小尺寸的金属颗粒和更小的多孔结构。因为每一个脉冲间隙允许在阴极（富含 Ni^{2+}）补给 Ni^{2+}，并且扩散掉不需要的反应产物，从而得到非常干净的镍电镀结果，否则，这些不要的反应产物在电镀中会被重新俘获。脉冲频率越高，导致金属结构的内部应力越小［Harsch 等人，1988］。

脉冲电镀仅是微制造中出现的许多电化学电镀技术之一。如果需要更多的关于诸如激光辅助电镀、喷射电镀、激光辅助喷射电镀和超声增强电镀等的资料，可参考 Romankiw（1987）等人的评论及所列的参考文献。

4.3.8.3.7 铜电镀

印制电路板上的铜。当今的印制电路板上包括多达五或六层的金属和绝缘层。印制电路板制造要么采用含有所有添加剂的无电解电镀，要么采用电解电镀和无电解电镀的组合。为了追求微器件的小型化和快速化，要求尽量减少连接导线的长度，要求线更细和每块板有更多层，还要求小孔的长径比要大。通常小孔的长径比为 10：1，20：1 也是可能的。没有电化学技术，这种集成度是不可能实现的［Romankiw 和 Palumbo，1987］。

IC 上的铜：镶嵌工艺。1997 年 9 月，IBM 首先提出了 IC 芯片上的铜连接工艺［Editorial，1997］。IBM 的电镀铜专门技术可追溯到 20 世纪 60 年代后期，当时 Romankiw 成功地用光刻方法在存储器的读/写头仅需要的电路图形上电镀了细铜线（见图 4-30）。铜线比传统铝线的导电阻抗减少 40%，可得到更快的微处理器。铜线也减少电迁移，而电迁移会导致连接失败。镶嵌工艺可追溯到中世纪时，大马士革的冶金学家传统的制剑工艺，这一技术形成了连接 IC 不同层导线的工艺。

镶嵌工艺中，首先靠刻蚀二氧化硅来形成导线图形或通孔，再淀积金属，多余部分被打磨掉。通过电镀来淀积金属是一个选择，尽管有人认为镀铜会产生气泡或工艺太脏，但是它有更快的淀积速率，平坦性也比无电解电镀的好。早期常用的铜化学气相淀积还会产生其他严重的问题。通过控制腐蚀、侵蚀和图形中的缺陷可以将铜膜以一定的速率抛光到指定的厚度，IBM 采用化学抛光工艺（CMP），是非常有效的。为了克服铜在硅中扩散的缺点，开发出一种防止原子从铜线迁移到周围芯片材料的金属扩散势垒。在常规的光刻中，镶嵌工艺重复多次，以形成交替的导线图形和通孔，从而保证硅芯片中的完

全连接。

薄膜诱导磁头中的铜。早期，IBM另一个早期实验如图4-30所示，Romankiw成功地通过掩膜版的电镀方法制造了薄膜磁头［Romankiw等人，1970］。这是一个很好的用微细加工工艺为工业批量生产薄膜磁头的例子，即切实可行的设计和应用微细加工的工具组合解决身边的问题。

读/写磁头，最初是手绕绝缘铜线的马蹄磁铁，在磁记录中非常重要。传统的铁磁头在十几年前已经到达极限，很难进一步发展。IBM公司的目标是利用批量生产和光刻尽可能多

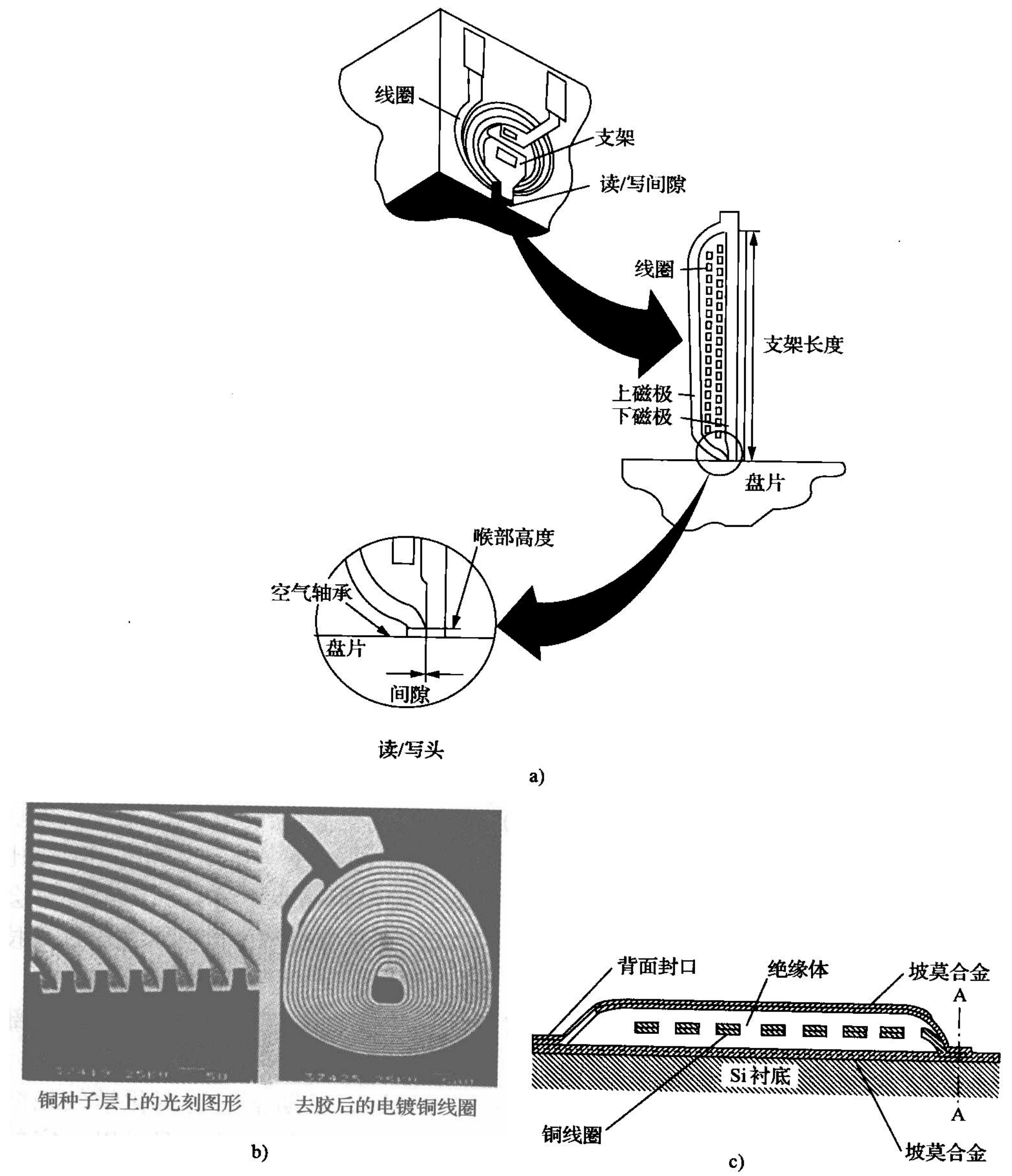


图4-30 薄膜磁头

a）在空气轴承表面带有极性探针结构的多匝薄膜磁头 b）光刻胶模具和电镀的铜线圈 c）磁头的剖面图

地制造下一代读/写磁头。为了开发图4-30a所示的多匝磁头，需要开发一种加工高精度线圈的技术，图4-30b是通过厚胶模具来电镀的铜线圈，图4-30c是组分比为80：20的镍铁合金坡莫合金，使得薄膜头的制造成为可能。图4-30b的铜线圈承载大部分电流，至少有2～3μm厚，剖面近似正方形。在给定的长度上，圈数越多，写的面积越大，读的信号也越强。图4-30c是8圈，而3380-K IBM读/写磁头是32圈（图4-30a）。坡莫合金电镀是有挑战性的技术。由于搅拌对坡莫合金组分的影响很大，所以必须开发一种均匀搅拌的电镀装置。这种电镀装置靠特殊成型的桨状搅拌器按一定的频率移动来保证。通过适当的措施保证，使厚度和组分均匀性达到±5%［Romankiw等人，1989］。烘干的AZ光刻胶用作绝缘层，大大地简化了制造工艺。早期的基片是用硅圆板，现在，氧化铝和碳化钛也用作基片。

如果没有用微细加工技术开发的薄膜头，就没有近年来磁记录密度的大幅提高。根据数据存储市场研究公司——外围设备研究公司的分析，薄膜头的需求从1998年的9.13亿个增加到2001年的15亿个，增加了近75%。是到目前为止最成功的微细加工的器件之一。

当需要进一步增加记忆容量时，薄膜磁头可能被新的技术，如磁阻（MR）技术（IBM，1991年）或巨磁阻技术（1997年）所代替。在磁阻技术中，目前背读功能用磁阻传感器，磁头的诱导部分仅用作数据记录操作的写入部分［Andricacos和Robertson，1998］。

4.3.8.3.8　金电镀

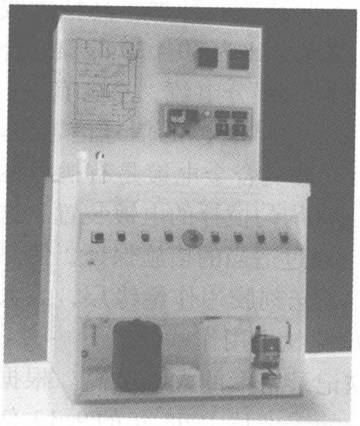
印制电路板使用无电解电镀或电解电镀铜，而接触器和连接器使用电解的金和金的合金，或在低成本的金属基片如钯、钯镍、钯银、镍磷、镍砷和镍硼上蒸镀一层金。应用要求可分离、低力和低电压的接触，并且要求寿命长和抗磨损。两个配件中的一个配件的表面用软金，另一个配件用硬的金合金。要求不是太高时，可用锡或锡铅合金作为接触材料。芯片与芯片的连接也采用金连接。金不能直接与二氧化硅或氮化硅粘合，钛是典型的粘合层。但因为金和钛会形成金属间化物，所以在金和钛之间通常镀一层铂阻挡层。

4.3.8.4　其他电镀应用

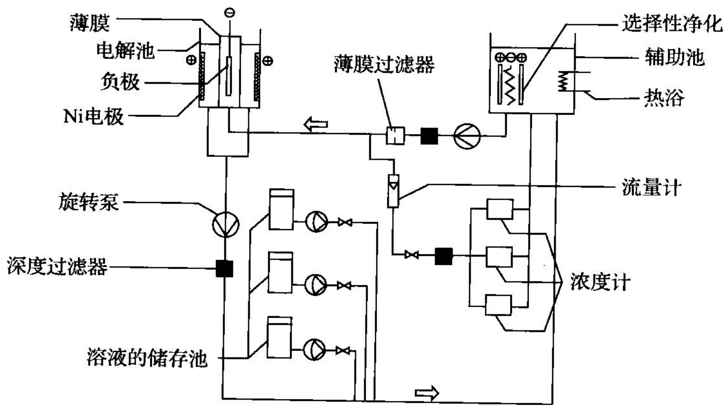
通过掩膜版的电镀已成功用于IC圆片的引线和凸部批量生产、薄膜磁头的制造、印制电路板的制造、X射线掩膜版光栅和衍射光栅中。通常，电淀积已广泛应用于电子工业的制造工艺的各个阶段，如器件阶段，芯片阶段，从印制电路板到腐蚀保护及电磁屏蔽外壳（见表4-11和表4-12）。工艺包括电解淀积和无电解淀积铜、镍、锡、锡铅合金和贵重金属，如金、金合金、钯、钯合金以及镍铁、钴磷、镍钴磷和其他的磁性合金［Romankiw和Palumbo，1987］。

4.3.8.5　电镀自动化

KfK公司使用的电镀自动化设备如图4-31所示［Reinhard Kissler，1994］。这套装置包括每种电镀液成分的在线测量和当误差超过规定值时的浓度校正。一个计算机控制的传输系统移动每一个装有微器件基片的支架通过工艺台，工艺台包括脱脂、清洗、酸洗、电镀和干燥，最后返回到装有七个支架的载装台。为了防止微结构受污染，此设备要放在超净间中［Maner等，1988］。此设备可以从Reinhard Kissler公司（μGLAV750）采购到［Reinhard Kissler，1994］。尽管此类自动化设备在LIGA最终商业化时是必需的，但在实验室阶段可以不需要。



a)



b)

图 4-31
a）μGLAV750 包括带镍阳极的电解单元，基片支架及带有加热和纯化的辅助箱。三个浓度表分别测量镍离子、硼酸、湿润剂的浓度。浓度可由测量泵自动添加来调节［GmbH］ b）电解单元的详细示意图

4.3.8.6 电镀存在的问题

在光刻胶模具上电镀高结构存在的两个主要问题，即化学不兼容性和机械不兼容性。化学不兼容性是指掩膜版可能被电镀液侵蚀；机械不兼容性是指电镀层由于应力而使电镀好的结构与基片之间失去粘合力。

如果电镀液正好稍微侵蚀了光刻胶，那么在形成200μm 厚的结构时，会对光刻胶层造成很大的损伤。因此，由于化学作用而使电镀结构达到的极限厚度，会受光刻胶的化学性质和电镀液本身的共同影响。通常，电镀液的 pH 值在 3 ~9.5 之间（酸性到弱碱性），适用于大多数商用的光刻胶。但是，有一些特殊的电镀液的 pH 值不在此范围内。电镀液是强酸或强碱，会侵蚀和破坏光刻胶。

电镀结构必须是极小的应力，以避免裂纹或在电镀时剥离。另外，如果结构的尺寸很窄，那么应力必须是拉应力，因为压应力会使微结构弯曲。关于应力，主要的担心是杂质随光亮剂进入电解液中。光亮剂杂质有硒、砷、铊、氨离子等。光亮剂与我们想要电镀的大多数材料，如铜、金、镍、镍铁、铂、银和镍钴等相比，具有不同的原子构成和大小。这要求我们在电镀工艺的应力考虑上作出决定。银和铁镍合金以高应力为人熟知。目前在 LIGA 中广泛采用硫酸镍电镀液，由于没有采用光亮剂，所以镍电镀的应力很小。无电解电镀通常应力很小，是由于利用了自动催化剂电解液涂层技术而导致应力很小。无电解电镀应该与 LIGA 工艺兼容，以达到某些应用目的，如制作具有明显过电镀的模具。

寻找和 LIGA 工艺兼容的电镀液的第三个困难是大多数电镀液不能用于半导体工业。很难从供应商那里得到有关电镀液的详细资料（包括典型电镀参数、均匀性、应力、各种半导体工艺的兼容性和微粒污染）。因为大多数半导体工业不与这些薄膜工艺结合，仅从供应商的对话中很难确定电镀液是否合适，因此在大多数情况下，只有靠尝试来决定。

4.3.8.7 通过塑料掩膜版实现无电解电镀和电解电镀的结论

对于高深宽比结构的需求，使电化学的作用在未来的几年里，变得甚至比 MEMS 和 IC 工业更重要。此技术提供比化学刻蚀甚至比等离子体刻蚀，具有更高的分辨率、更好的图形

精度和更高深宽比的图形结构。

通过塑料掩膜版实现的电化学确实代表形成高密度图形和超高深宽比图形的最有力的技术之一。大多数其他技术，如化学各向同性刻蚀、溅射刻蚀、离子研磨和反应离子刻蚀，不能用来制造深宽比大于 1∶1 的金属图形。为了理解这个问题，我们必须调查这两种不同工艺的机理。在非电化学技术中，塑料或非有机掩膜版被用来覆盖现有的金属，而且靠化学溶液或活性气体从开口处去除金属。

因此，非电化学技术在图形转移时就会受到高深宽比、最大电流密度和图形复制保真度的限制。相反地，电化学技术则能保证从掩膜版中精确复制图形 [Romankiw 等，1984]。因此，电化学淀积以最大的保真度从掩膜版中复制最精确的图形。电镀时，金属离子是从溶液中放电而进入模具，因此在模具中一个原子一个原子堆积起来而形成最精细图形 [Romankiw和 Palumbo，1987]。早在 1973 年，Romankiw 等人已经把常规的减法刻蚀与电化学的加法刻蚀工艺进行了比较。在制造高度微型化的磁泡存储器器件时，IBM 研究小组明确指出加法电镀工艺优于干法刻蚀工艺。

图 4-32 所示为用于电化学和无电解电镀技术中的电镀材料 [Ehrfeld 等，1994]。LIGA 结构中的首选金属包括从合适的电解液中淀积的镍、铜或金 [Maner 等，1988]。也尝试了镍钴和镍铁合金。已经开发出了镍钴电解液，用电解液电镀出来的镍钴合金微结构的硬度增加达到 400 维克（30% 钴），并增加了弹性范围 [Harsch 等，1991]。镍铁合金允许磁和热特性可调节 [Harsch 等，1991；Thomes 等，1992]。从图 4-32 可看出，许多其他材料也能做 LIGA 模具。

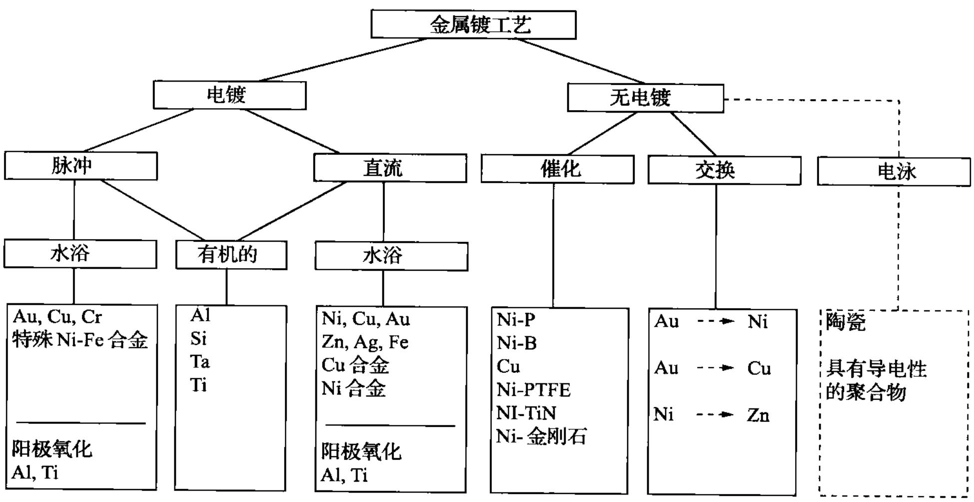


图 4-32　常见的电化学电镀 LIGA 结构中的工艺和材料

除了在 LIGA 模具中淀积了各种材料以外，电解电镀或无电解电镀的加工和操作也带来了新的课题。这方面最有趣的是 van der Putten 写的《倾斜电镀》（1993b），这本书介绍了无电解镍电镀的各向异性而导致倾斜的镍结构。有人把 LIGA 与 van der Putten 的倾斜电镀相结合，制造了带有尖锐接触点的接触器。其他的创新电化学微制造技术，包括激光增强电化学微制造、喷射电镀微制造和喷射刻蚀微制造等，可以产生高深宽比的微米、亚微米、纳米的掩膜版图形，这在以前是不可想象的。

4.3.9　模压

4.3.9.1　导言

LIGA 和准 LIGA 工艺可以直接制造原型微器件，但是如果是商业化生产，就需要用 LIGA 和准 LIGA 工艺生产模具来复制器件。如果图形尺寸大于 50μm 或涉及到多层加工时就可以用数控机床来制造原型器件。例如图 4-33 就是用数控机床制造的塑料流体 CD 平台。与 LIGA 和准 LIGA 工艺相比，数控机床加工的器件不能提供很好的表面平整度和尺寸控制，但是，它可以加工任何材料；可用于加工各种金属和塑料。对于小于 50μm 的（但是大于几微米）图形尺寸，微钻孔或准分子激光刻蚀可以单独被使用或与数控机床一起使用。这些工艺，正如 LIGA 和准 LIGA 工艺一样，都是很慢很昂贵的。要使微细加工变得便宜就要用复制工艺。例如，在塑料模压工艺中，由金属电镀制作的金属结构作为模具，而不需要再加工金属模具来重复使用。对于大批量生产的塑料器件来说，下列模压技术之一也许合适：液体树脂模压、热塑料铸模模压（IM）和热压工艺。弹性树脂（polydimethylsiloxane，PDMS）也可以从硅圆片上的光刻胶图形复制，这种方法因为简单而被广泛应用。

LIGA 和准 LIGA 工艺制作的最小尺寸和高深宽比的模具，在模压和脱膜工艺中碰到许多新问题，这些问题在宏观模压，如在 CD 模压中会碰到。适合这种新工艺的需要总结如下。

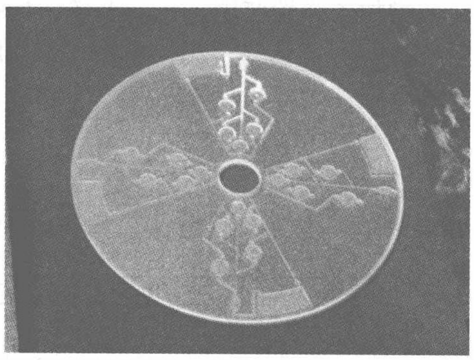


图 4-33　数控机床制造的实验室 CD 圆片

4.3.9.2　液体树脂模压技术

4.3.9.2.1　导言

因为由光刻技术制作的模具局限于软金属（如镍）或脆性材料（如硅和玻璃），基于低粘度液体树脂（代替高粘度塑料模具）的微模具模压技术是很有吸引力的。在液体树脂模压中，低粘度反应高分子成分在铸模之前成分混合，在模压工艺中发生聚合反应。在液体树脂模压技术中，我们讨论反应铸模技术、传递模压技术和浇铸技术。

4.3.9.2.2　反应铸模技术（RIM）和传递模压技术

图 4-34a 是反应铸模技术的典型装置示意图，图 4-34b 是传递模压技术典型装置示意图 [Lee 等人，1999]。在图 4-34a 中，两种高反应液体树脂在混合器中混合，并注入到模具中。在反应铸模技术中，聚合反应通常在混合中发生，所以它能在常温或稍微高一点的温度中快速反应并从液体转换为固体。图 4-34b 中的传递模压技术装置是一种简单又便宜的热模压系统。在系统里，反应物已经在常温下预先混合好，这些混合好的混合物直接倒入传递

罐。一个模压头通过铸道把混合物挤进模压腔。为了处理混合物，模具必须加热或受辐射，这取决于树脂的性质。低粘度的树脂则采用真空辅助模压，这比传递模压系统还要便宜。

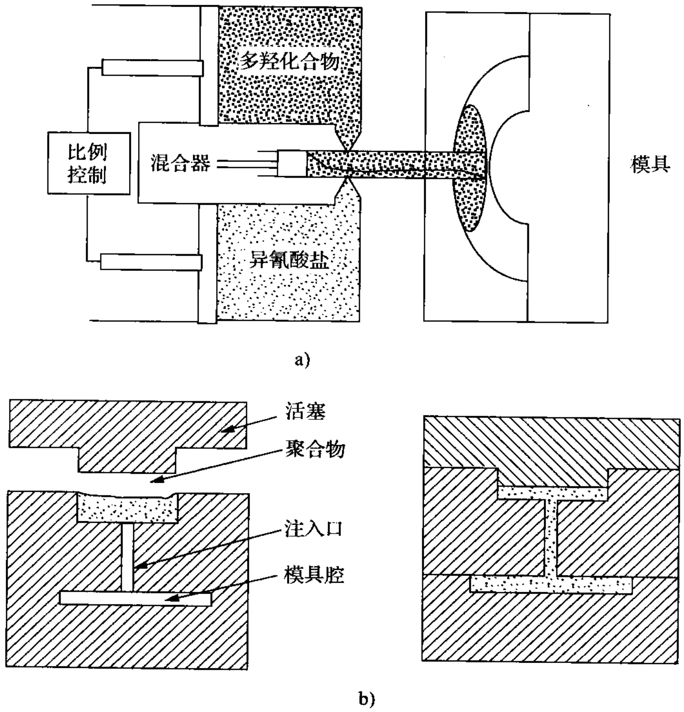


图 4-34

a）反应铸模技术（RIM） b）传递模压技术（TM）

反应铸模技术常使用内部模具脱膜剂，内膜脱膜剂用来减少热模压的塑料机械特性和在聚合过程中塑料的收缩。外部脱膜剂是不适合的，因为它们很难进入微模具。因此树脂必须在高温下退火，退火时间通常超过10min。Hanemann等人在1998年开发了一种采用MMA树脂的光启动反应铸模技术。他们发现退火时间大大减小（2~3min），但是出现了其他的缺点，如内部脱膜剂和聚合收缩仍然存在。

4.3.9.2.3 LIGA和准LIGA的反应铸模技术应用

图4-35是KfK研究小组的LIGA用实验室大小的反应铸模装置[Hagmann和Ehrfeld，1988]。这套装置由混合反应物的容器、为模具腔抽真空的真空腔、模压工具、用于打开和关闭真空腔及模压工具的气动夹紧机构组成。在真空腔关闭并抽真空后，模压工具靠气动夹紧机构关闭。混合的反应物被注入反应物容器，在3MPa气压下，通过进口阀门被推入模压工具。为了补偿因聚合反应而出现的收缩，必须在树脂硬化过程中，加一个高达30MPa的过压强。如果此压强过低，则在塑料树脂中，因塑料树脂收缩出现凹陷点。例如，PMMA的体积会收缩约21%。如果模压材料没有排出口并且模具腔没有抽真空，就会在模压材料中出现气泡，导致模压件的缺陷。为了硬化模压件并使其退火以消除应力，反应铸模技术在高达150℃温度下工作。

为了制造基于反应铸模技术的微部件，已经尝试了很多种树脂材料，包括环氧树脂、硅树脂和丙烯酸树脂。最好的结果是在模具上涂有脱模剂，以减少模具与模压材料侧壁的粘合

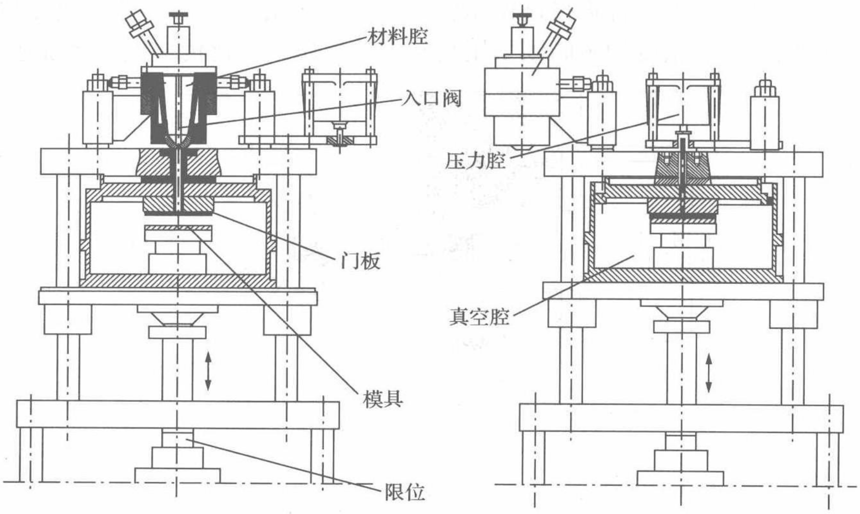


图 4-35　真空模压装置的概略图。只要作微小的变化，
这套装置就可以用作反应铸模技术、热塑铸模技术和热压工艺

力，模压材料为 MMA 材料。模压工具中的模压头覆盖了一种“门板”的导电穿孔板（图 4-36a）。为了便于注入模具，注入孔被定位在大的自由移动的金属板上，低粘度的反应剂通过注入孔被纵向注入更小的区域。在硬化模压塑料后，在生产的部件和门板之间，注入孔形成一个形式上的自锁连接，允许模压材料和模具分离（图 4-36b）。在经过多达 100 次的模压—脱模实验后，模具依然保持完好，甚至在扫描电子显微镜下的图形也保持完好。形

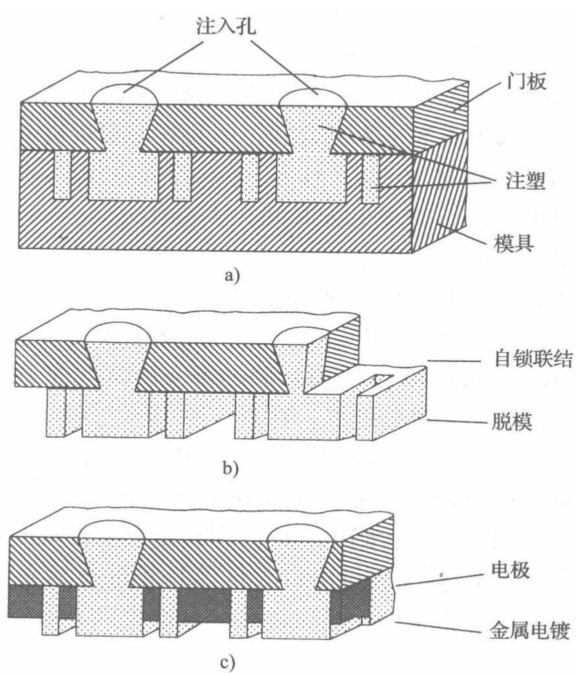


图 4-36　带贯穿孔门板的模压工艺
a）在模具中注入树脂材料　b）脱模　c）把门板作为电镀基片进行电镀

成的二次塑料结构与从X射线曝光和显影得到的PMMA原结构保持一致。如果最终的产品是塑料制品，模压工艺则由于省略了门板而变得很简单。然后，模压头在真空容器中被浇铸上塑料，硬化后形成稳定的对模压头的门锁。这个塑料门锁被用于模压头的脱模。

二次塑料模板通常不是最终产品，但可以作为原始模具，在此模具中电镀金属就可得到金属产品。在此情况下，二次塑料模板必须有电极或电镀基片。门板可以直接作为电极在二次塑料模板中电镀金属（见图4-36c）。模压头与门板紧密连接很重要，以免在模压头与门板之间形成不均匀的塑料绝缘层；否则，就不可能电镀金属。靠使用软退火的铝门板来实现模压头与门板之间的安全封闭。还发现门板上一点塑料都没有，并不是电镀金属的必要条件[Hagmann和Ehrfeld，1988]，只要满足在塑料薄膜上有一些导电点即可。在电镀中，金属的横向生长允许无缺陷的连续生长。二次金属微结构是一次金属微结构的复制品，例如，比较一个母分离喷嘴模具和用其复制的二次分离喷嘴模具，在质量上看不出有任何差异。在金属形成后，最上层必须打磨掉，塑料结构也必须去除。根据二次金属模具的不同用途，它可能保留门板，也可能选择性溶解门板或机械去除门板。

门板仅在微结构与相对来说比较大的开口连接时应用。门板中的注入孔用机械方法产生直径约为1mm的开口，并且必须与模压头的大开口对准。许多设计好的微结构不能用此方法来制造。例如，图4-37中镍的单元直径为80μm，壁厚为8μm，高度为70μm的蜂窝结构

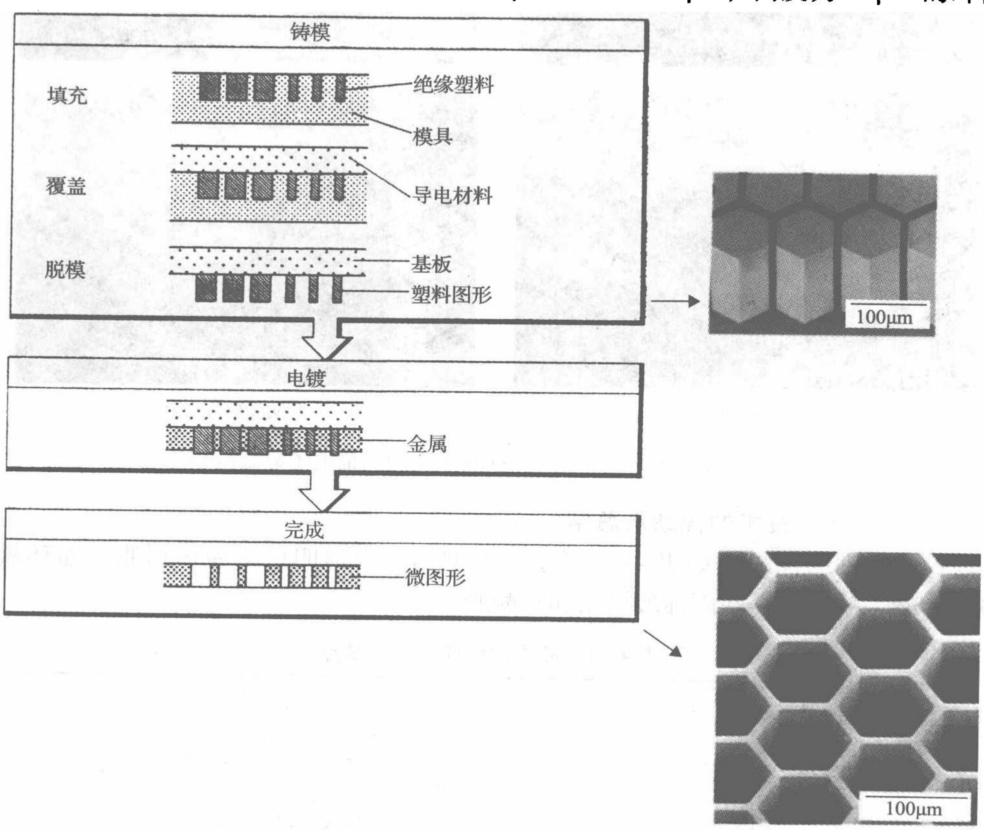
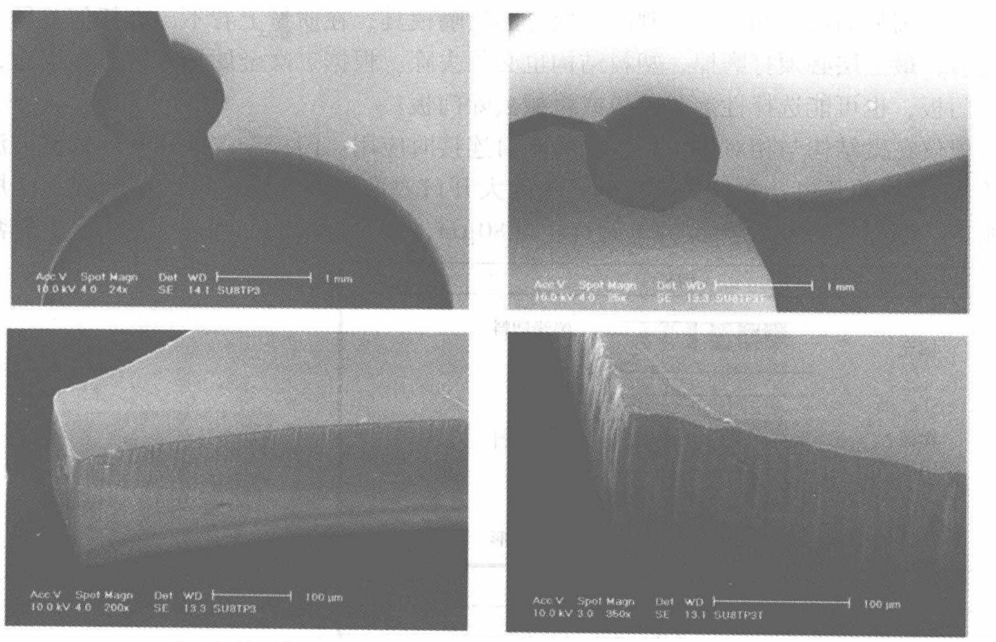


图4-37　直径为80μm、壁厚为8μm、高度为70μm的镍蜂窝结构。此结构不能用门板技术，而用导电塑料替代。镍电镀出现在导电塑料板上，与微结构的绝缘塑料融合

[Harmening 等，1991]。门板上的小孔因太大而不能把塑料压入此结构中，且蜂窝结构的内部连接结构由于太小而不能为聚合树脂提供一个很好的横向移动。

4.3.9.2.4 浇铸

对于新产品的开发而言，浇铸是一种很有成效的快速样件研究方法，正如 Whitesides 的 PDMS 工艺一样。这种方法又称软光刻，因工艺简单，被许多研究人员采用。但是，由于时间周期长且只限于 PDMS 材料，使其在工业应用中难于量产。图 4-38 比较了靠两种不同的 PDMS 浇铸制造的两种实验室 CD 平台。基于 SU-8 光刻胶、用铬掩膜版光刻得到的图形和表面平整度要好于透明掩膜版光刻得到的图形和表面平整度。但透明掩膜版光刻要便宜很多（几美元相对于几百美元）。如果图形的特征尺寸大于 20μm，那么对于初始设计和测试生物 MEMS 器件来说，透明掩膜版光刻是一个很经济的方法。



铬光刻板显影　　　　透明光刻板显影

图 4-38　用 PDMS 制造的两种 CD 平台的扫描电子显微镜照片

4.3.9.2.5 反应铸模技术的优缺点总结

反应铸模技术的优缺点如表 4-14 所示。典型的光学透明反应液体树脂，如环氧树脂、氨基甲酸乙酯、硅胶、交联丙烯酸树脂和水凝胶。

表 4-14　液体树脂模压的优缺点

优　点	缺　点
容易注入模具（低 η）	长时间（几分钟到几小时）
低应力（低 η）	聚合收缩
高化学和热阻抗（由于交联）	污染（树脂残余如果反应不完全）
对于小的高深宽比的三维图形，有很好的复制	成本中到高

4.3.9.3 铸模工艺（IM）

4.3.9.3.1 导言

铸模工艺基于加热热塑性材料直至其熔化，自动调节模具温度，以可控的压力把熔化的材料压进模具腔中，再冷却就制造好部件。在宏观的塑料制品生产中，铸模工艺是最广泛使用的技术。这里将叙述两种铸模工艺，即铸模压缩工艺和薄壁铸模工艺，它们都适合于微制造［Lee 等人，1999］。典型的铸模压缩工艺如图4-39所示。铸模工艺中的模压头，与在反应铸模技术中一样，必须有极低的表面粗糙度，以便脱模容易。如此低的表面粗糙度值不能用传统的技术（如电火花腐蚀）来加工。对于有些聚合物，如PMMA、聚合体颗粒状物，由于它们在空气中的吸水性（达0.3%），而导致更差的壁质量，因此在用于铸模工艺前，需要在70℃干燥约6h。

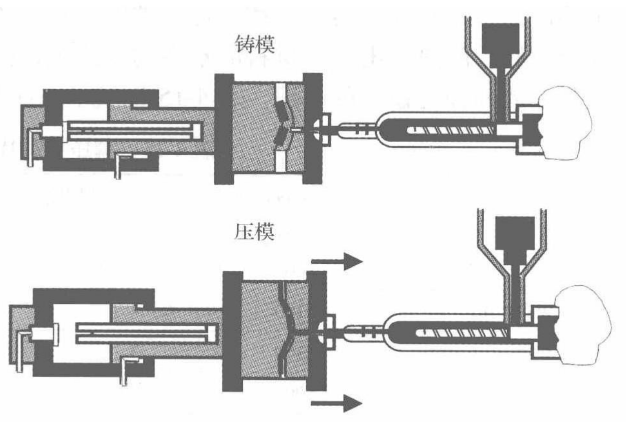


图4-39 典型的铸模/压模工艺流程

4.3.9.3.2 常规的铸模工艺

在常规的铸模工艺中，模具需要封闭，侧壁温度需保持均匀且在玻璃化温度（T_g）以上，以便注入塑料不会过早地变硬。为了在模具中填充深宽比大于10的图形，夹持模具的夹具温度应该高于大部件铸模工艺通常使用的温度。此温度应该远低于该材料的熔化温度（如PMMA选170℃，远低于PMMA材料的熔化温度240℃），因为在熔化温度附近，微结构会出现温度引起的缺陷［Eicher 等人，1992］。

在铸模工艺中，复制保真度的最重要因素之一是硬皮厚度，它在塑料填入腔内的过程中形成［Lee 等人，1999］（见图4-40）。铸模压力必须穿透这层硬皮，以便精确地复制母模具的形状。铸模过程越快，在模具中形成的硬皮越薄。模具上部的形状，形成部件的底部，通常完好无损。而模具底部，尤其是内角部容易出问题。因为在常规铸模工艺中，模具在整个填充过程中保持闭合，需要在模具部件上施加高的夹紧力，方法是使用相对较厚的高复制性和低成本的基片。用此方法得到的部件往往具有高的内应力。

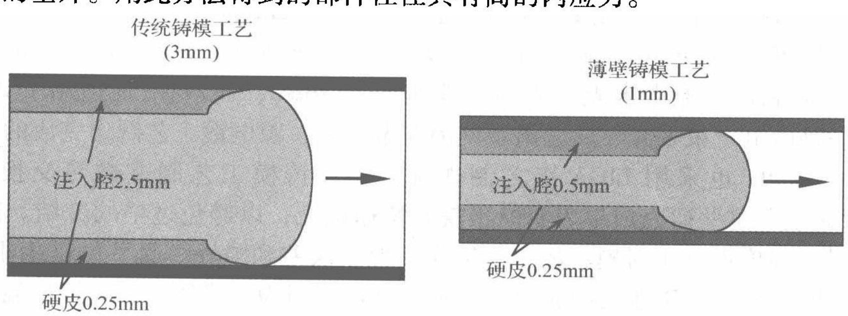


图4-40 在常规铸模工艺和薄壁铸模工艺中的硬皮装置概略图

常规的热塑铸模工艺，如CD铸模工艺，最小尺寸为0.6μm，深度为0.1μm，即深宽比为0.16。CD盘靠铸模工艺在镜面块和冲压头（即模具）之间把PC高分子材料注入腔内而形成。常见的镍模压头是由玻璃母板通过电镀而得到的。冲压头要求的主要参数是韧性好、耐热冲击性、热导性能良好和一定的硬度。对于铸模工艺，尤其要求韧性、耐热冲击和热导性能良好。耐热冲击性是材料的断裂韧度或抗拉强度与材料的热导率的乘积，再除以它的热膨胀系数和弹性模量的乘积。表4-15 比较了一些材料作为模压头基片的优点。

表 4-15 模压头基片的材料选择

基 片	Knoop 硬度 /(kg/mm^2)	断裂韧度 /(MPa · m$^{1/2}$)	耐热冲击性 /(W/m)	热导率 /[W/(m · K)]	表面质量
镍	100	约 100	7138	80	差
三氧化二铝	2100	4	3225	30	很好
碳化硅	2500	3	19，149	90	优异
玻璃碳	500	2	135，517	120	优异
玻璃（Corning 9647）	450	1.3	546	2.5	优异

通常镍CD模压头的直径为138mm，厚度为0.3mm，平均表面粗糙度小于10nm。有些陶瓷模压头的厚度为0.9mm，以避免其在模压过程中断裂。表4-16 为典型的铸模工艺条件。

表 4-16 典型的铸模工艺条件

模压温度	85℃
PC 温度	330℃
夹 紧 力	60tf（597.6kN）
铸模时间	1s
冷却时间	2s

铸模工艺制造的小尺寸、低深宽比（如CD）的部件已得到广泛的应用。在MEMS复制中的挑战是制造小尺寸、高深宽比的部件，这些高深宽比的部件在许多医学和生物化学中有需求。德国IMM的Ehrfeld和他的同事使用制造CD的铸模设备来模压制造MEMS部件，该模压头用LIGA工艺制造［Ehrfeld 和 Lehr，1995；Dunke 等人，1998］。德国IMM的另外一个研究小组使用数控机床设备和激光设备制造微模具［Fahrenberg 等人，1995；Ruprecht 等人，1995；Goll 等人，1997；Piotter 等人，1997；Piotter 等人，1999］。荷兰的 Wimberger-friedl 用铸模工艺制造了亚微米光学光栅［Wimberger-friedl，1999］。他使用了2mm厚的模压头，模压头是由电子束曝光、反应离子刻蚀熔融石英、镍电镀工艺制作完成的。路易斯安那州立大学的 Kelly 也采用 LIGA 工艺制作镍模具，铸模工艺制造微热交换器［Kelly，1999］。一般来说，这些研究成果表明模压需要快速填充，以避免过早的冻结。高于“非流动”温度的模压温度保证了对模具的完全填充。形状误差和脆性模具壁的破损很容易出现，很可能是塑料的收缩或模压注入和脱模过程中的破损。因为在模压时，模腔的温度超过高分子材料的溶解温度 T_g，模具必须冷却，以获得足够的强度。另外，由于模具中有微图形，模压腔内传统的通风并不可行，因此需要事先给模压腔抽真空。结果，模压周期为5min或

更长，包括抽真空时间、加热时间和模具冷却时间。高深宽比的微结构模压或使用高粘度材料的模压导致模压周期更长。

图4-41是基于CD铸模工艺制造的流体器件（大约1mm厚）的结果［Wimberger-friedl，1999；Madou等人，2000；Lee等人，1999］。只有在铸模速度为50mm/s或更快时，质量才有保证。图4-42是利用双折射技术定量分析高分子材料应力的例子。如果样品中有明显的颜色对比，就表明有大的模压应力。流速越低，内应力就越高，因为在其流动期间，塑料得到了拉伸和固化，这意味着有流动导致的较大应力。增加流速就减少内应力，因为塑料能快速填充到模具中，使得内应力在固化出现前得到释放。但是，也还存在残余应力导致的变形或较小的化学阻抗。相比之下，浇铸则由于不流动，而不产生应力。

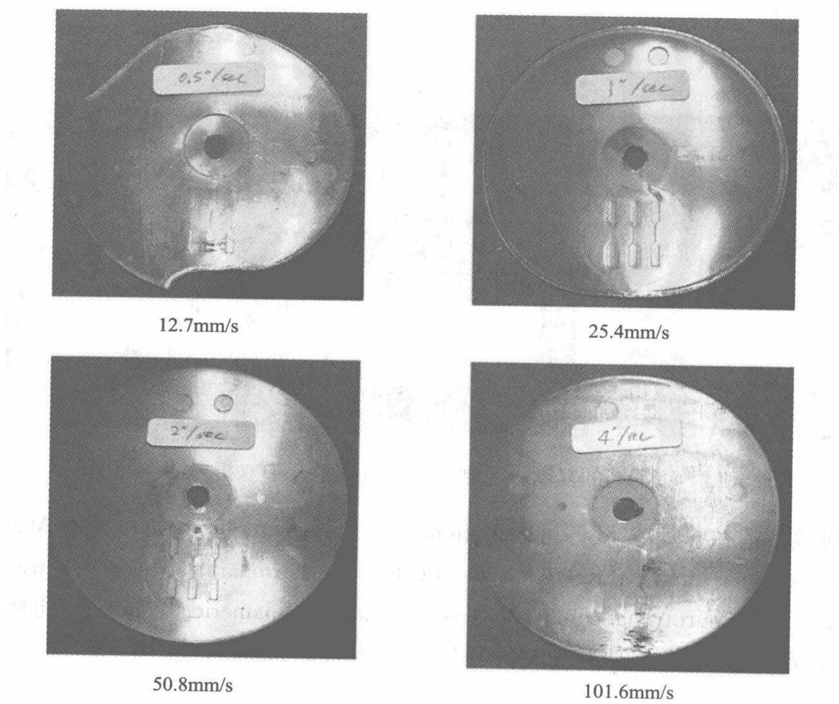


图4-41　不同的铸模速率制造的微流体器件

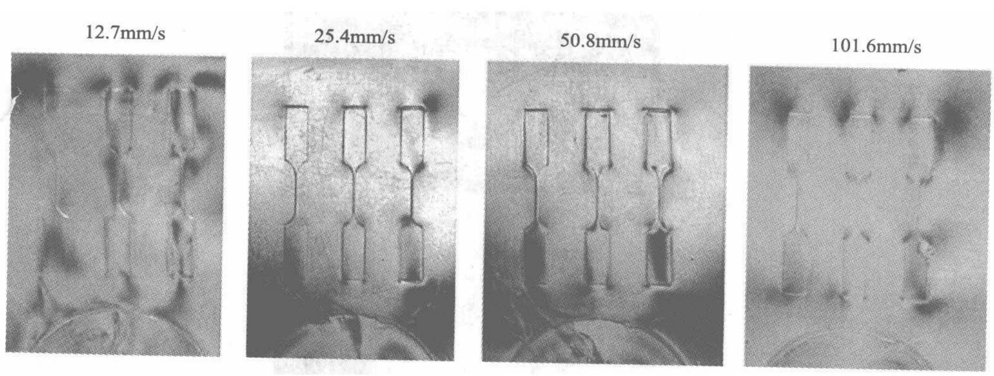


图4-42　不同的铸模速率制造的双折射微流体器件

图 4-43 比较了用不同的复制方法制造的微流体平台中双折射图形［Lee 等人，1999］。传统的用于制造 CD 的铸模设备被扩展到制作微尺寸、高深宽比的部件中。铸模设备包括为模压腔抽真空的真空部分和温度控制部分。要求每一个工作台有一路温度控制系统。流体温度要适应相应的模压工艺和脱模工艺，以便达到一个相对较短的模压时间和均匀的温度。为了尽量减少模压时间，要尽量减少加热部分的热量和提高相邻部分设备的热绝缘性。设备的导轨机构和喷射机构不要装配得太松，因为微小的纵向运动就可能在脱模时损坏微结构。设备和真空设备的装配误差都在毫米范围内［Dunke 等人，1998］。微结构的脱模依靠弹射针完成，弹射针安装在底部或直接安装在微结构的隆起处［Dunke 等人，1998］。在实验室条件下，微结构靠人工分离。小批量生产可由半自动机械装置完成。另外，小批量生产的设备也可能全自动控制［Fahrenberg 等，1995］。



图 4-43 用不同的复制方法制造的微流体平台中双折射图形的比较

商业用的微制造铸模工艺设备可向 Battenfeld（www. battenfeld. de）、Boy Machines（www. dr-boy. de/rightmachine. htm）、Engel（www. engel. at）、Ferromatik Milacron（www. ferromatik. com）、Murray（www. murrayeng. com）和 Nissei（www. nisseiamerica. com）公司购买。图 4-44 是 Battenfeld 微系统公司的铸模工艺设备［Bley 等人，1991］。

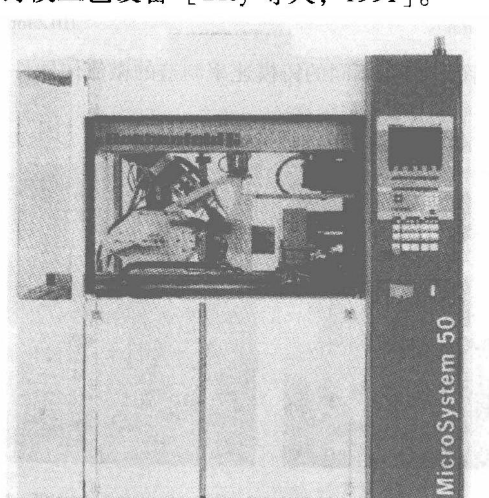


图 4-44 Battenfeld 微系统公司的铸模工艺设备

4.3.9.3.3　压缩铸模工艺

在压缩铸模工艺中，铸模开始时，模具正在关闭，并在几乎完全关闭前停在完全关闭处上方1mm处。这样一来，部件在低夹紧力作用下冷却，得到比常规铸模工艺下更小应力的微结构。此方法用于要求中等复制和低成本的薄壁结构。DVD制造就采用压缩铸模工艺，因为有对平整性和厚度的要求。

4.3.9.3.4　薄壁铸模工艺

薄壁铸模工艺基本上是高速铸模工艺［Lee等人，1999；Yu等人，2000］。其速度是传统工艺的10倍，且可减少模具中塑料皮的厚度。在固化以前，熔化的塑料很快地进入模具，并填充到微结构的细微处。

在我们自己的薄壁铸模工艺制造生物MEMS器件实验中，如图4-41所示，我们用了住友（Sumitomo）公司的200t高压高速设备［Yu等人，2000］。另一个薄壁铸模例子如图4-45所示。需要用高喷射速度完全填充的模具腔来制造薄壁继电盒（厚0.45mm，流体长度50.4mm）。

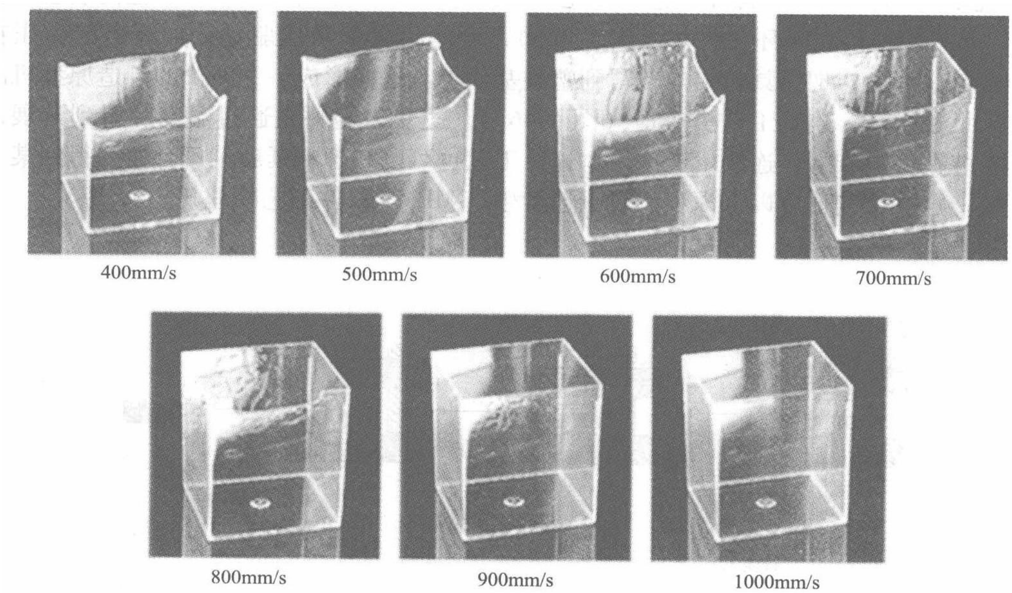


图4-45　在不同的喷射速度下，用薄壁铸模工艺制造的薄壁继电盒（Nissei）

4.3.9.3.5　铸模工艺的优缺点总结

表4-17中总结了铸模工艺的优缺点。铸模工艺的材料包括PC（polycarbonate）、PMMA、PS（polystyrene）、PVC（polyvinylchloride）、PP（polypropylene）和PE（polyethylene）。

表4-17　铸模工艺的优缺点

优　点	缺　点
对制造低深宽比的小结构好，如CD、DVD	仅适合于低相对分子质量的高分子材料（也许减少机械强度和热强度）
对制造高深宽比、大结构、三维结构好	更昂贵的设备
优良的尺寸控制	仅适合周期性的工艺

（续）

优　点	缺　点
短工艺时间（短到10s）	母板中的高应力
高生产率	模压部件中有高残余应力
封闭模压工艺在封装中得到应用	

4.3.9.4 压模工艺

4.3.9.4.1 导言

压模工艺，也叫浮雕压印或热压工艺［Ramos 等人，1996；Becker 和 Dietz，1998］，比铸模工艺有几个明显的好处，如热压工艺的设备成本低廉，工艺简单，对小尺寸有很高的复制精度等。压缩模压工艺（压印或热压工艺）的基本原理是首先把塑料基片加热到它的玻璃化温度（T_g或软化温度）以上，然后模具（或母板）压在塑料基片上，把模具的图形转写到塑料基片上。在模具与基片接触一段时间后，系统被冷却到 T_g以下，然后模具与基片分离（脱模）。重要的是，热压工艺可以是循环或连续的工艺。图4-46 为典型的装置工艺图［Lee 等人，1999］。在循环工艺时（图 4-46a），金属模具靠液压驱动，加适当的力压在被加热的塑料基片上，把模具的结构转写到塑料基片上。这样形成一个廉价的制造原型机的方法。对于批量生产，连续工艺更合适（图 4-46b）。这里，塑料板通过温度腔得到延展，几个模具安装在传输带上，连续生产部件。这一工艺也可以和塑料延展工厂合作，得到某一尺寸的板材。这一工艺也可以加深我们对于连续生产 MEMS 器件工艺的理解。

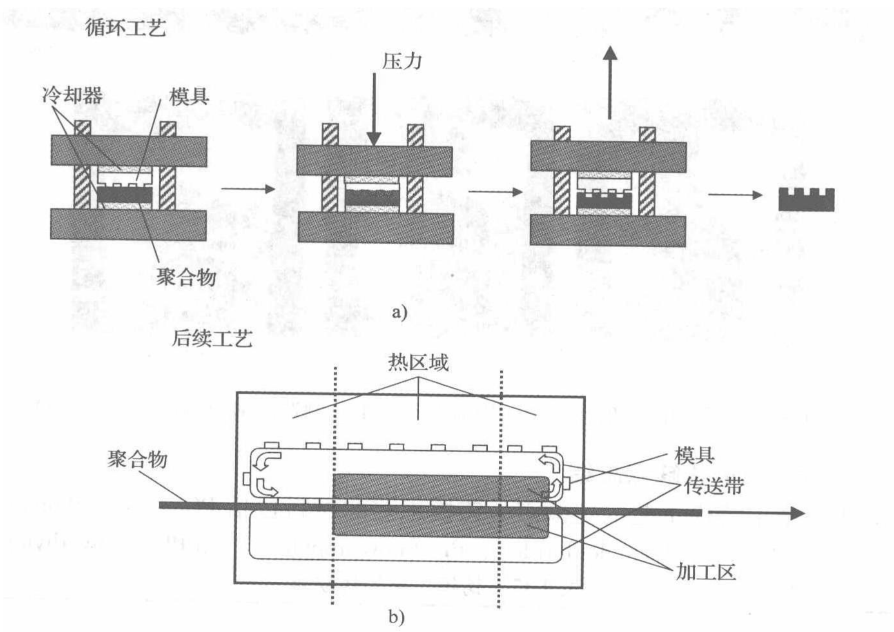


图 4-46 循环热压工艺和连续热压工艺的概略图

4.3.9.4.2 热压工艺

如图 4-46a 所示，热压工艺就是靠力架加压来转写浮雕结构的设备。力架传输热压需要力，力的大小约为 5 ~ 20tf（1tf = 9.96kN）。力架上面装有模具，力架下面装有塑料板材。

工艺参数包括热循环、模压力和模压速度。模压和脱模时的温度差决定热循环时间，温度差通常在25～40℃之间。原则上，在热压后脱模前，整个器件要冷却到室温；又或者在脱模前，整个器件要冷却到T_g或T_g以下。这是两个极端情况，需要折中，因为整个器件在很软时脱模，质量不会很好；而冷却到室温时再脱模，时间又太长。小的温度时间周期得到的器件的热应力更小。同时小的温度时间周期也减少因模具和基片的不同热膨胀系数而引起的复制误差。靠主动控制力架上下部的温度，温度时间周期可以达到约5min。抽真空可延长模具的寿命，还可以吸收热压期间从塑料板中释放的水分以及防止产生气泡等。图4-47为Jenoptik热压设备。

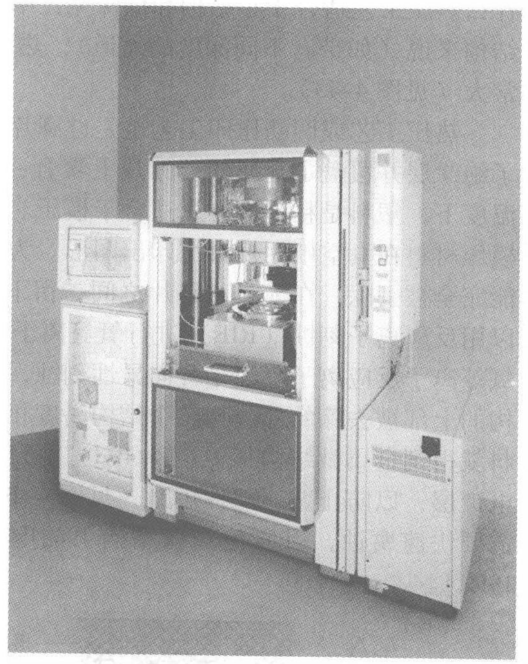


图4-47 Jenoptik热压设备

利用热压工艺，已经成功地进行了微米和纳米尺寸的结构复制［Becker和Dietz，1998；Kopp等人，1997；Chou等人，1996；Schift等人，1999；Jaszewski等人，1998；Casey等人，1997；Gottschalch等人，1999］。脱模时，为减少模具和基片的相互作用，加入一种防粘合剂的研究也已开展［Jaszewski等人，1997；Jaszewski等人，1999］。由于硅的优异表面质量和容易脱模，使用硅模具代替传统的镍模具的实验也得到开展［Becker和Heim，1999；Lin等人，1996］。最近，也有人在热压工艺中使用塑料模具［Casey等人，1999］。在我们自己的努力下［Lee等人，1999；Juang等人，2000］，我们使用30tf的Wabash压力机，采用循环热压工艺来制造基于CD盘的流体实验器件（见图4-48）。我们采用了光学质量的PC树脂材料（OQPC）（GE塑料，Lexan T_g = 135℃）及常规的PC树脂材料（GE塑料，Lexan T_g = 145℃）。热压工艺中的可变参数包括模压力（2～25tf）、模压温度和脱模温度。图4-48所示为复制沟道深度和模压力的关系曲线。最小的通道可以在相对较低的压力和温度下得到。对于更深的通

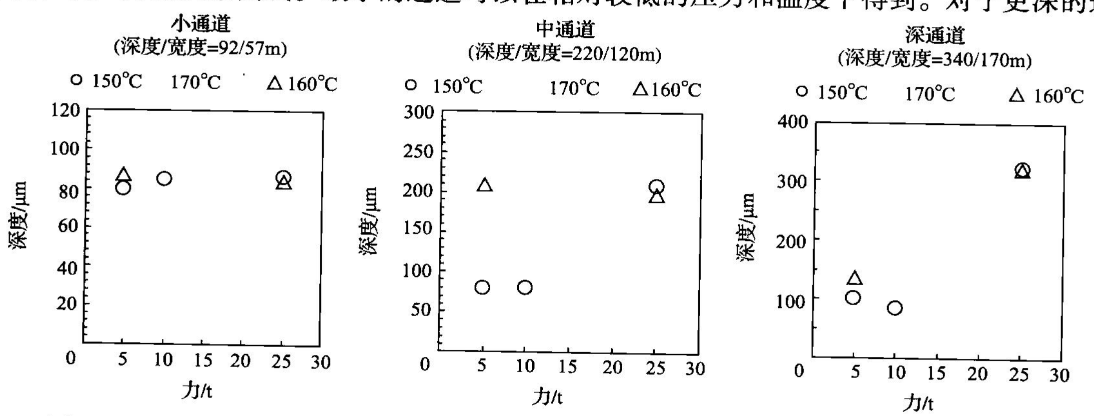


图4-48 复制沟道深度（多深度模具）与模压力和温度关系（模压温度：150℃（T_g+5℃）、160℃（T_g+15℃）和170℃（T_g+25℃）；模压时间：5min模压，2h冷却）

道可以在较高的温度和压力下得到。这意味着更长的循环周期和更大的残余应力。这就是为什么热压工艺适合于小结构和低深宽比结构，而不适合于大结构和高深宽比结构。对于三维结构来说（如带有不同深度的通道），热压工艺的压力非常高。相应地，模具中的应力也非常大（见图4-43）。

热压工艺或凹凸压印工艺也是硅圆片上的LIGA工艺的一个选择。第一步，在已经光刻了绝缘层并覆盖了金属的硅圆片上聚合一层要模压的高分子材料（见图4-49a）。在玻璃化温度下，塑料是粘弹性的，适合于模压。在玻璃化温度以上（对PMMA而言，约为160℃），模压材料在真空中用模具压印出图形。为了防止由于接触模具而损坏电子线路，模压材料不能完全被去除。在模具和基片之间，留下一层薄的电绝缘残留层（见图4-49b）。残留层可以用反应离子刻蚀（RIE）进行氧等离子刻蚀去除，以便露出衬底的导电层（见图4-49c）。氧等离子反应离子刻蚀是各向异性刻蚀，因此不会出现结构侧面变坏的情况，而且塑料微结构的上部被去除的部分与整个结构高度相比只是一小部分。在电镀基片后，溶解去除模具材料就得到金属微结构（见图4-49d）。最后，利用氩溅射或化学刻蚀，去除金属结构之间的电镀层，以防止金属部件短路（见图4-49e）。在用化学刻蚀去除金属结构之间的电镀层时，需要快速腐蚀，以避免金属结构下的电镀层被刻蚀掉［Michel 等人，1993；Eicher 等人，1992］。

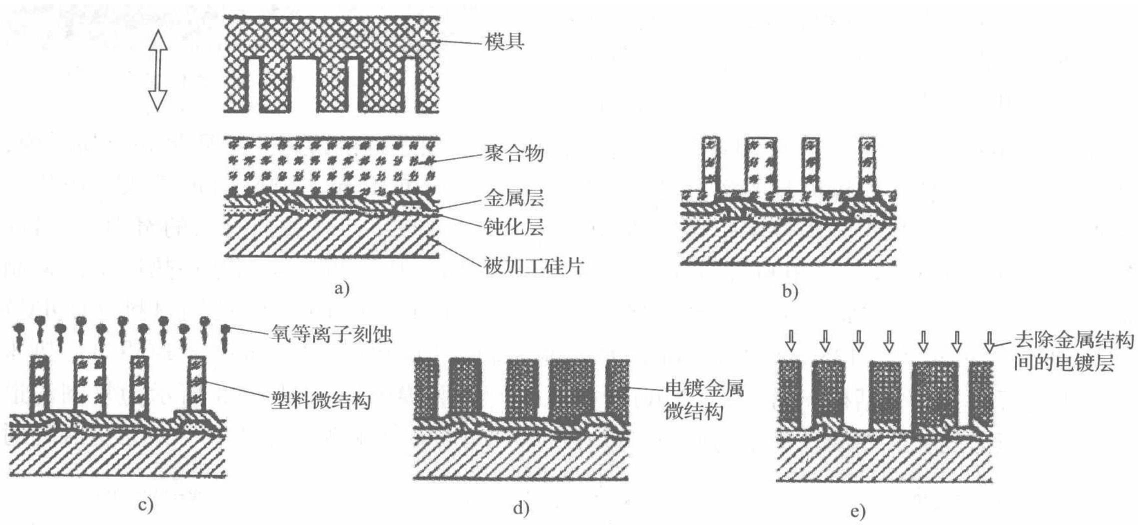


图4-49　在已加工过的硅圆片上制造微结构

a）光刻绝缘层、镀金属导电膜、聚合高分子层　b）用LIGA模具模压聚合高分子层
c）用高度指向性氧刻蚀去除残留的聚合高分子层　d）电镀金属　e）利用氩溅射去除金属结构之间的电镀层

在KfK公司，热压工艺主要用于小规模的串行生产，而铸模工艺用于大批量生产。这两种技术都用到非晶塑料（如PMMA，PC，PSU）和半结晶热塑料（如POM，PA，PVDF，PFA）。反应铸模工艺用于模压热塑料（PMMA，PA）、硬质塑料（PMMA）或高弹性塑料（如硅胶）［Ruprecht 等人，1995］。

4.3.9.4.3　总结：热压工艺的优缺点

表4-18所示为热压工艺的优缺点。

表4-18 热压工艺的优缺点

优点	缺点
低高分子流量	对高深宽比结构模压困难
高相对分子质量材料（具有更好的机械特性和热特性）	较少的尺寸控制（开放式模压）
工艺简单	仅平面图形
连续或循环工艺（见图4-46）	在模具中高残余应力
对小结构好	对大结构或多层深度困难（需要高温或高压）

4.3.10 脱模

4.3.10.1 导言

只要使用的高分子材料具有低粘性和橡胶弹性性质，如硅胶，即使是高深宽比的金属结构也很容易被模压和脱模。但是，像橡胶一样的塑料具有低形状稳定性，且不太适合。另一方面，形状稳定的高分子材料硬化后，要求其模具的内表面非常光滑，以防止在模具和硬化的高分子材料之间出现形状自锁。脱模时，要求模具具有适当的几何因素（即光滑且稍微倾斜的模具壁）和化学因素。脱模剂是脱模时所需要的。由于脱模剂的典型应用是喷到模具中，所以微结构模压时使用外加脱模剂很困难。因此，需要把脱模剂与高分子材料混合在一起使用而不明显改变高分子材料的性质。

4.3.10.2 脱模在LIGA和准LIGA的应用

LIGA中的脱模工艺由脱模装置在预定的温度和速度下完成（见图4-35）。脱模时要求模具有稍微倾斜的模具壁和脱模剂，如PAT665（德国Wurtz公司），且通常用聚酯树脂材料［Hagmann和Ehrfeld，1988］。使用这种脱模剂，最好的产出率是用3%～6%（质量分数）的聚酯树脂Plexit M60 PMMA材料。用低于3%的PMMA，会由于模压件和模具之间的粘合力变强而导致产出率急剧下降。这种粘合力可用于定量地估算脱模时需要的力的大小。聚酯树脂Plexit M60 PMMA材料的浓度上限是10%（质量分数），在此时，MMA不再聚合。超过5%（质量分数），弹性模量减小，因此机械稳定性减低。超过6%（质量分数），微结构中会出现小孔。加入脱模剂也会显著地影响最佳脱模温度。对于加入4%（质量分数）的PAT脱模剂，脱模温度为60℃以上时，脱模产出率急剧下降。对于加入6%（质量分数）的PAT脱模剂，脱模温度仅为20℃时，就有很好的产出率［Hagmann等人，1987；Hagmann和Ehrfeld，1988］。整个模压时间为120min。对于商业部门来说，整个模压过程的时间要缩短。这也许可以靠优化脱模剂来达到。基于此想法，KfK的研究小组开发了一种特殊的有机酸盐脱模剂，在仅加入0.2%（质量分数）脱模剂，脱模温度为40℃时，就把产出率提高到100%（加入0.05%此脱模剂，产出率仍达到95%）。脱模温度为80℃时，脱模产出率为100%，且整个模压时间为11.5min。在实验过程中，80℃时给模具填料，然后在7.5min内加热到110℃。因为退火温度为110℃，所以脱模时，材料需要冷却到80℃。还有，这种质量分数为0.2%的“魔术脱模剂”不会影响Plexit M60 PMMA材料的弹性模量和玻璃化温度［Hagmann和Ehrfeld，1988］。

在微流体中，基于高分子材料MEMS的主要问题是如何把部件键合起来。这个问题可以参考Madou写的《高分子材料的加工》一书（2002，第八章）。2000年，Becker等人也发表了一篇关于高分子材料模压的综述论文，该论文包括高分子材料的键合部分。

4.3.10.3 牺牲层工艺

像表面微加工工艺一样，在模压工艺中，牺牲层工艺可以制造部分与基片连接、部分没有与基片连接的金属结构［Burbaum 等人，1991］。此工艺可以在亚微米的精度上组装微结构，为 LIGA 开辟更广泛的新应用，尤其在微传感器领域和微驱动器领域。牺牲层材料可以是聚酰亚胺、二氧化硅、多晶硅或一些其他的金属［Guckel 等人，1991a］。在聚合反应光刻胶甩胶前，牺牲层先进行光学光刻和湿法刻蚀。在 KfK 公司，常用几微米的厚钛层作为牺牲层，因为它与聚酯树脂材料有很好的结合力，与其他金属相比有很好的刻蚀选择性。在 LIGA 工艺中，如果 X 射线掩膜版与牺牲层位置调整合适，那么一些微结构会在牺牲层的开口处（即基片）上面，另一些微结构就在牺牲层的上面。牺牲层上面的微结构在去除牺牲层后就能移动［Mohr 等人，1990］。图 4-50 显示了可动 LIGA 结构的制造工艺流程。

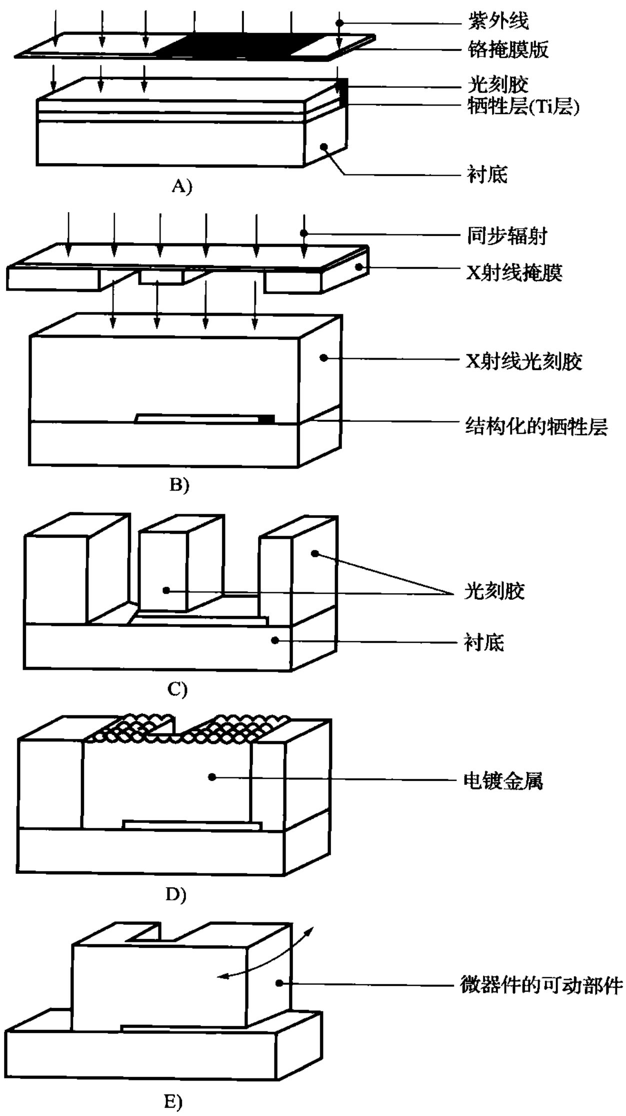


图 4-50 可动 LIGA 结构

4.3.11 LIGA中的替代材料

X射线光刻胶的替代材料和除了镍以外的其他金属电镀材料已经在上面的章节中讨论过。下面，我们将讨论一些模压中的替代材料。除了PMMA和POM以外，市场上能买到的模压材料还有半结晶的PVDF，一种在拉伸时具有压电性质的材料，也被用来制作微结构[Harmening等人，1992]。PVDF的最佳模压温度是180℃，PVDF模压时不用脱模剂。氟化高分子材料（如PVDF）也比PMMA更耐高温。而人们熟悉的用来作CD的PC高分子材料正在开发中，并且前景良好[Rogner等人，1992]。

其他能流动或退火的材料，如玻璃和陶瓷，也能被融合到LIGA中去。例如，在制作陶瓷微结构的情况下，塑料微结构作为废弃模具或牺牲模具。在制作过程中，模具中填充的是陶瓷浆。在高温退火前，塑料模具和有机浆在低温燃烧过程中被去除。最早的结果是氧化锆和氧化铝陶瓷微结构。一个重要的应用是制作嵌在塑料中的压电陶瓷柱。因为这些驱动器的性能与每一个陶瓷柱的高宽比，以及陶瓷柱间距离有关，LIGA制作的微结构在这方面有非常巨大的优势[Preu等人，1991；Lubitz，1989]。

将来也许会用溶胶凝胶法来制作LIGA陶瓷或玻璃结构。溶胶凝胶法涉及的温度较低，可能使LIGA产品，如用于气体色谱法（GC）的玻璃毛细管或者高Tc的半导体驱动器，成为可能。溶胶凝胶法如果在真空中填充，则可以消除气泡，这与LIGA模具相适合。溶胶凝胶法中，溶胶被旋涂在基片上，基片被加热到200℃以去除薄膜中的溶剂。接下来，基片锻烧到800~900℃，以进一步去除薄膜中的溶剂和晶化薄膜。在初始锻烧中，最大的问题是溶胶凝胶膜大大收缩。例如，高Tc的半导体薄膜最大厚度，由于收缩中引起的薄膜高应力而收缩大约2μm。这关系到陶瓷产出率或溶胶凝胶法中溶剂量和陶瓷量的配比。通常，只要用高陶瓷产出率溶胶凝胶，溶胶凝胶技术也适合生产厚膜。由于LIGA的溶胶凝胶技术趋于生产厚膜，所以减少溶胶溶剂量得到锻烧后的高陶瓷产出率需要适合LIGA的溶胶凝胶，这需要研究开发。PZT器件也能用溶胶凝胶技术制作。最有可能用LIGA制造的是金属模具而不是直接用PMMA母板来制作PZT器件，因为PZT制作工艺的温度非常高。PZT溶胶凝胶里没有粒子，而粒子会阻碍PZT流入金属模具的小沟道中。溶胶凝胶包含高相对分子质量的树脂链，该链有金属盐，该金属盐最终生成陶瓷薄膜。因此，溶胶凝胶制作微结构工艺与反应铸模工艺很像，都是在真空条件下往模具中注入化学物质。

4.4 应用实例

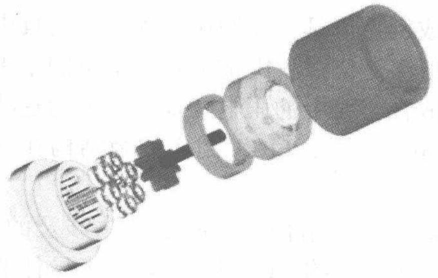
实例1：电磁微电动机

用LIGA技术制造的静电电动机比用其他硅微细加工制造的电动机的性能要更好；对电磁微电动机来说，情况是一样的。大多数硅微细加工制造的电动机，其产生的力矩都很小。在实际应用中，在所要求的毫米级驱动范围，电动机的力矩为$10^{-7}\sim10^{-6}$N·m。此电动机可用传统的精密加工方法或LIGA与精密加工方法结合来制作。

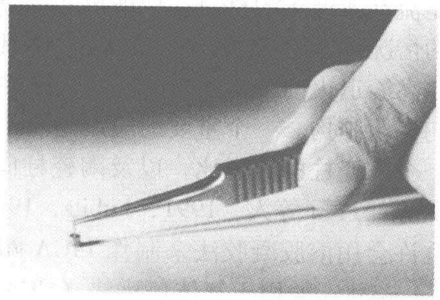
带有直径为1~2mm的长永磁转子的传统微磁电动机的速度和力矩等性能，比在第3章中已经讨论的用表面硅微细加工制造的电动机的性能要更好[Goemans等人，1993]。表面硅微细加工制造的静电电动机产生的小力矩主要是因为其垂直深度不够。而用传统的金属工

艺制作的磁器件的最大轴力矩为 $10^{-7} \sim 10^{-6}$N·m。力矩取决于在整个转子表面上的麦克斯韦切应力；同样的转子直径，磁转子的力矩要超过静电转子的力矩［Goemans 等人，1993］。静电或电磁微电动机的力，都与存储能量的变化成正比。每单位基片面积产生的力的大小与驱动器的高度成正比。因此，要尽量选择高深宽比的结构来设计制作电动机。

图 4-51 是用 LIGA 工艺制作的高深宽比的电磁电动机［Ehrfeld 等人，1994］。其核心部分是一个软磁转子，它由定子线圈提供电流，产生旋转磁场。微电动机的制作是一个如何将微细加工技术和精密加工技术相结合制作各个部件，再通过组装得到微驱动器的例子。仅最小尺寸的部件用微细加工技术来制造；其他的部件靠传统的精密加工技术完成。



a)



b)

图 4-51 高深宽比的电磁电动机

威斯康星大学的研究小组［Guckel 等人，1991b］研发了包括一个可以绕一固定轴旋转的平面镍转子的 LIGA 磁驱动器。大的平面电极（定子）与转子离得很近。转子靠旋转基片下的磁铁来转动。该研究小组进一步的工作是制作一个线圈，用它来产生电流，电流再现场转化为磁场［Guckel 等人，1992］。该工艺要用到两种不同的材料，一种是高磁导率材料（如镍），另一种是优良的导体材料（如金）。

该电动机也可当作静电电动机来用。加电压到定子臂，转子（通过一根柱子连接并带动其旋转）被静电吸引，随外加电压而旋转。Wallrabe 等人［Wallrabe 等人，1994］提出了 LIGA 静电微电动机的设计准则和测试。所需的最小驱动电压约为 60V，最佳设计时的力矩为几毫牛顿米数量级。LIGA 电磁电动机由于成本太高而急需研究准 LIGA 技术或混合式工艺（传统精密加工技术和 LIGA 技术结合）来替代。

实例 2：LIGA 喷丝头喷嘴

喷丝头中的有图形的毛细管（喷嘴），用于从熔化的高分子材料或溶解的高分子材料中纺织成合成纤维，如图 4-52 所示，通常用微电火花工艺来制作。用微电火花工艺制作的最小尺寸为 20 ~ 50μm，它不能满足低成本生产更高深宽比和更复杂图形的要求。更小尺寸、更精确和更高深宽比的喷嘴可以靠 LIGA 工艺来实现［Maner 等人，1987］。

从技术的角度来看，喷丝头喷嘴的制作也成全了 LIGA 工艺。与微电火花工艺相比，LIGA 的最小特征尺寸要小一个数量级，也很容易实现低表面粗糙度的长毛细管。而且，LIGA 制造喷嘴是并行生产，而微电火花工艺制作是串行技术。这一技术将在医用多腔导管市场渐露锋芒。在不久的将来，医学上分散药物用的喷雾器也会有巨大市场；这将为各种精密、低成本的喷嘴带来巨大的需求量。

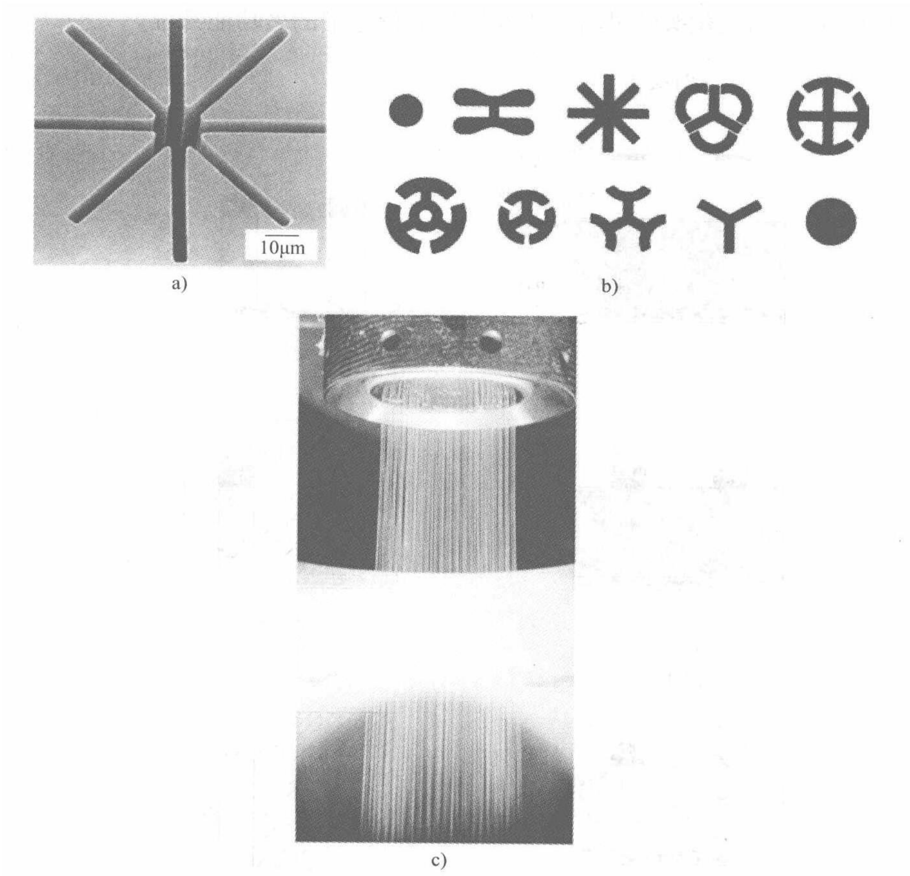


图4-52　LIGA喷丝头喷嘴

a）喷丝头板　b）各种图形的喷嘴　c）通过喷丝头喷嘴纺织成合成纤维

Shew等人利用保形的掩膜版，制作了用于大批量生产纺织成合成纤维的2mm深、70μm宽的毛细管喷嘴的LIGA模压头［Shew等人，1999］。保形的掩膜版消除了多次深X射线曝光中的对准需要。正如图4-53A所示，在铝基片上，旋涂一层厚PMMA胶，再溅射上一层薄铜膜（a）。然后，薄铜膜上旋涂一层光刻胶（日本JSR 137N），用紫外光光刻薄铜膜，再电镀金吸收体（b）。在去除光刻胶和薄铜膜后（c），保形的掩膜版用于多次X射线曝光和显影（d），并进行电镀（e）。LIGA模压头（f）由在铝基片上电镀的镍钴合金来完成制作。电镀镍钴合金的电镀液是镍/钴硫化物电镀液，电流在1～5A/dm^2。增加钴硫化物的含量就能将合金的硬度提升到约420维克。当采用浓度高于20g/L的钴硫化物电镀液，硬度会达到饱和状态。随着硬度的增加，残留应力也增加，这必须注意控制。如图4-53B所示，用铸模工艺通过不锈钢模具来复制镍钴模压头，模压材料是聚丙烯（polypropylene，PP）。在移开LIGA模压头后，结果是竖立在不锈钢模具上的高分子微结构。不锈钢板在接下来的流程中充当电镀喷丝头喷嘴的电镀板。合成纤维的熔化温度是260℃，抽出速度超过3000m/min。在合成纤维抽出期间，喷嘴经受的温度为280℃，当使用镍钴模压头时，高温耐磨损成为一个问题。为了改善镍喷嘴的高温硬度，Shew等人利用镍/碳化硅复合材料［Shew等，1999］。靠添加碳化硅纳米粉到电镀液中，在温度高达500℃的条件下，复合材料的稳定硬度为500HV（维氏硬

度）。作者预测这些新喷丝头喷嘴将产生新一代低价超细的多功能纤维。

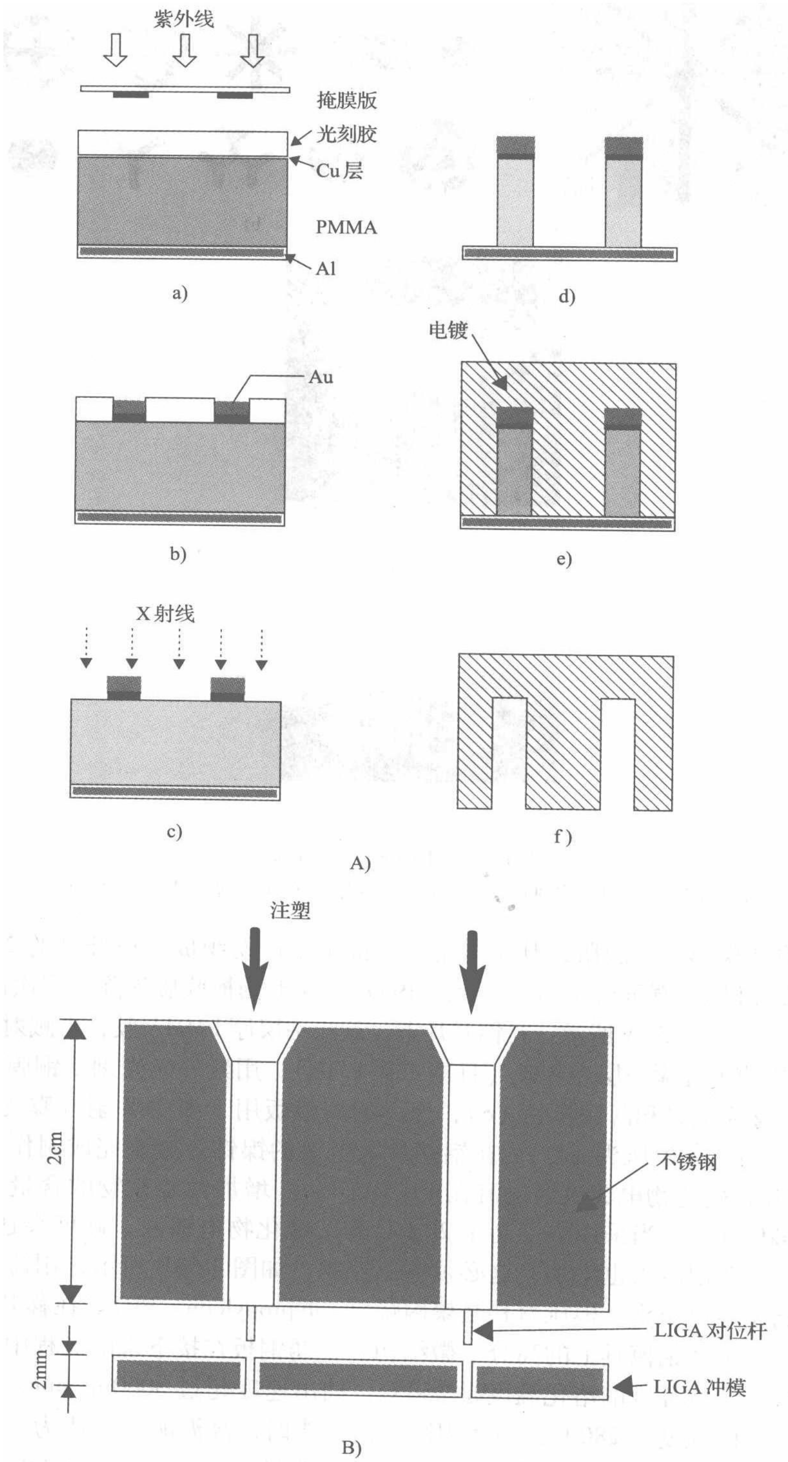


图 4-53

A）改进过的LIGA工艺概略图（尺寸不成比例） B）LIGA喷丝头复制工艺

实例 3：LIGA 光纤-芯片耦合

用于耦合单模光纤和集成光芯片的 LIGA 部件已经开发出来。如图 4-54 所示，这些预准直阵列利用带片式弹簧的固定镍导轨结构，保证光纤与光芯片在亚微米精度上的精密对准。基片材料与光芯片材料的热膨胀系数相匹配，例如，玻璃基片用于耦合玻璃芯片，弹簧部件简化了对光纤的操作［Rogner 等人，1991］。还有两种选择，一个是采用光粘合剂，另一个是采用硅 V 沟槽阵列结构（见第 3 章）。这两种方法都很费力，而且受热膨胀系数的影响。

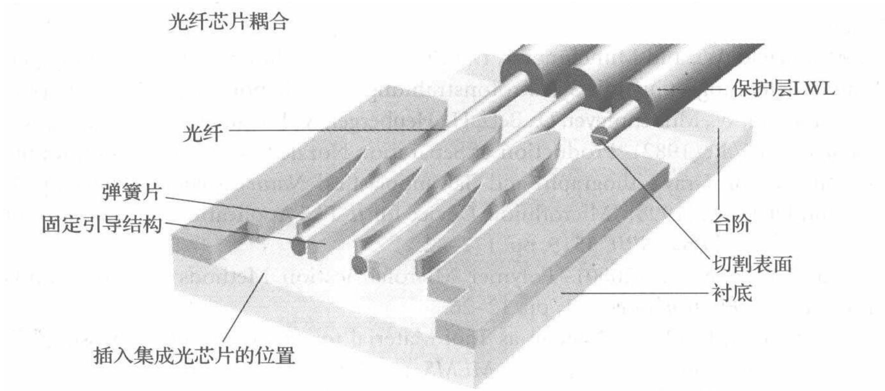


图 4-54　带镍弹簧单模光纤与集成光芯片的耦合

使用微光学 LIGA 部件对耦合多模光纤有特别的吸引力；这里，采用精密光刻定位的机械固定架来方便地实现多模光纤与微光学部件的精密定位，而不需要附加的调整［Gottert 等人，1992a，1992b］。

如图 4-55 所示的推拉式 LIGA 连接器用于单模光纤耦合，它带有精密微弹簧，可耦合 12 根相隔 250μm 的光纤。现在它能在市场上买到，也是一个市场大量需求的 LIGA 产品。为了获得很好的耦合效率，光纤水平定位精度为 1μm，LIGA 能提供这种精度。这种光纤连接器是 IMM 公司开发的［Editoria，1994］。为了和这本书的微制造理念相符合（即优化每一种微细加工技术，得到最佳性价比），这样高精度的模具并不需要，可以用其他精密加工方法，如电火花加工来制造模具。

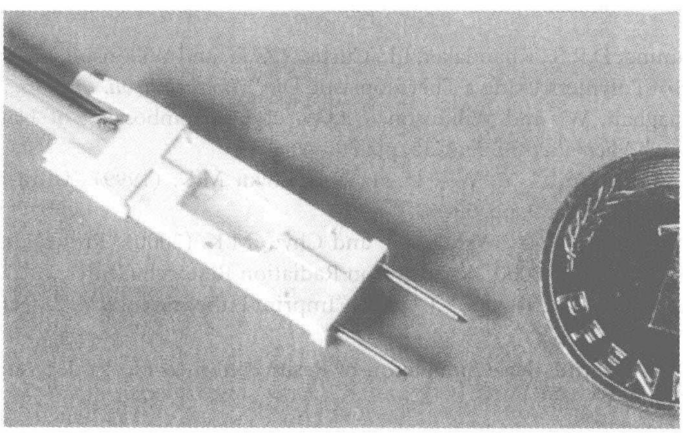


图 4-55　推拉式 LIGA 连接器

参考文献

[1] Andricacos, P.C., and Robertson, N. (1998) "Future Directions in Electroplated Materials for Thin-Film Recording Heads," *IBM J. Res. Dev.* **42**, pp. 671–80.

[2] Becker, E.W., Ehrfeld, W., Hagmann, P., Maner, A., and Munchmeyer, D. (1986) "Fabrication of Microstructures with High Aspect Ratios and Great Structural Heights by Synchrotron Radiation Lithography, Galvanoforming, and Plastic Molding (LIGA Process)," *Microelectron. Eng.* **4**, pp. 35–56.

[3] Becker, E.W., Ehrfeld, W., and Munchmeyer, D. (1984) "Untersuchungen zur Abbildungsgenauigkeit der Rontgentiefenlitographie mit Synchrotonstrahlung," KfK, Report No. 3732, Karlsruhe, Germany.

[4] Becker, E.W., Ehrfeld, W., Munchmeyer, D., Betz, H., Heuberger, A., Pongratz, S., Glashauser, W., Michel, H.J., and Siemens, V.R. (1982) "Production of Separation Nozzle Systems for Uranium Enrichment by a Combination of X-ray Lithography and Galvanoplastics," *Naturwissenschaften* **69**, pp. 520–23.

[5] Becker, H., and Dietz, W. (1998) "Microfluidic Device for μ-TAS Applications for Fabrication by Polymer Hot Embossing," *Proc. SPIE* **3515**, pp. 177–82.

[6] Becker, H., and Gärtner, C. (2000) "Polymer Microfabrication Methods for Microfluidic Analytical Applications," *Electrophoresis* **21**, pp. 12–26.

[7] Becker, H., and Heim, U. (1999) "Silicon as Tool Material for Polymer Hot Embossing," *Proceedings of 12th IEEE International Conference on MEMS*, pp. 228–31.

[8] Bifano, T.G., Fawcett, H.E., and Bierden, P.A. (1997) "Precision Manufacture of Optical Disc Master Stampers," *Precis. Eng.* **20**, pp. 53–62.

[9] Bley, P., Einfeld, D., Menz, W., and Schweickert, H. (1992) "A Dedicated Synchrotron Light Source for Micromechanics," in *EPAC92: Third European Particle Accelerator Conference*, March 24–28, 1992, pp. 1690–92, Berlin.

[10] Bley, P., Gottert, J., Harmening, M., Himmelhaus, M., Menz, W., Mohr, J., Muller, C., and Wallrabe, U. (1991) "The LIGA Process for the Fabrication of Micromechanical and Microoptical Components," in *Microsystem Technologies '91*, Krahn, R., and Reichl, H., eds., pp. 302–14, VDE-Verlag, Berlin.

[11] Bley, P., Menz, W., Bacher, W., Feit, K., Harmening, M., Hein, H., Mohr, J., Schomburg, W.K., and Stark, W. (1991) "Application of the LIGA Process in Fabrication of Three-Dimensional Mechanical Microstructures," in *4th International Symposium on MicroProcess Conference*, pp. 384–89, Kanazawa, Japan, 1991.

[12] Burbaum, C., Mohr, J., Bley, P., and Ehrfeld, W. (1991) "Fabrication of Capacitive Acceleration Sensors by the LIGA Technique," *Sensor. Actuator. A.* **A25**, pp. 559–63.

[13] Campbell, S.A. (1996) *The Science and Engineering of Microelectronic Fabrication*, Oxford University Press, New York.

[14] Casey, B.G., Cumming, D.R.S., Khandaker, I.I., Curtis, A.G.S., and Wilkinson, C.D.W. (1999) "Nanoscale Embossing of Polymers Using a Thermoplastic Die," *Microelectron. Eng.* **46**, pp. 125–28.

[15] Casey, B.G., Monaghan, W., and Wilkinson, C.D.W. (1997) "Embossing of Nanoscale Features and Environment," *Microelectron. Eng.* 35, pp. 393–96.

[16] Cheng, Y., Shew, B.-Y., Lin, C.-Y., Wei, D.-H., and Chyu, M.K. (1999) "Ultra-Deep LIGA Process," *J. Micromech. Microeng.* **9**, pp. 58–63.

[17] Cheng, Y., Shew, B.-Y., Lin, C.-Y., Wei, D.-H., and Chyu, M.K. (2000) "Professional Activity Report in Micromachining, 1994–2000," Synchrotron Radiation Research Center, Hicnchu, Japan.

[18] Chou, S.Y., Krauss, P.R., and Renstrom, P.J. (1996) "Imprint Lithography with 25-Nanometer Resolution," *Science* 272, pp. 85–87.

[19] Dukovic, J.O. (1993) "Feature-Scale Simulation of Resist Patterned Electrodeposition," *IBM J. Res. Dev.* 37, pp. 125–40.

[20] Dunke, K., Bauer, H.-D., Ehrfeld, W., Hobfeld, J., Weber, L., Horcher, G., and Muller, G. (1998) "Injection-Molded Fiber Ribbon Connectors for Parallel Optical Links Fabricated by the LIGA Technique," *J. Micromech. Microeng.* **8**, pp. 301–6.
[21] Editorial (1994) "X-ray Scanner for Deep Lithography," Commercial Brochure, IMM, 1994.
[22] Editorial (1994) "Fibre Ribbon Ferrule Insert Made by LIGA," Commercial Brochure, IMM, 1994.
[23] Editorial (1997) "Back to the Future: Copper Comes of Age," *IBM Research* 35.
[24] Ehrfeld, W., Glashauer, W., Munchmeyer, D., and Schelb, W. (1986) "Mask Making for Synchrotron Radiation Lithography," *Microelectron. Eng.* 5, pp. 463–70.
[25] Ehrfeld, W., Glashauer, W., Munchmeyer, D., and Schelb, W. (1994) "LIGA at IMM," notes from handouts, Banff, Canada.
[26] Ehrfeld, W., and Lehr, H. (1995) "Deep X-ray Lithography for the Production of Three-Dimensional Microstructures from Metals, Polymers, and Ceramics," *Radiat. Phys. Chem.* **45**, pp. 349–65.
[27] Eicher, J., Peters, R.P., and Rogner, A. (1992) "VDI-Verlag," Report No. VDI-Bericht 960, Dusseldorf.
[28] Fahrenberg, J., Bier, W., Mass, D., Menz, W., Ruprecht, R., and Schomburg, W.K. (1995) "A Microvalve System Fabricated by Thermoplasting Molding," *J. Micromech. Microeng.* 5, pp. 169–71.
[29] Fleischmann, M., Pons, S., Rolison, D.R., and Schmidt, P.P. (1987) "Ultramicroelectrodes," presented at *the Utah Conference on Ultramicroelectrodes*, Utah.
[30] Friedrich, C. (1994) "Complementary Micromachining Processes," notes from handouts, Banff, Canada.
[31] Galhotra, V., Marques, C., Desta, Y., Kelly, K., Despa, M., Pendse, A., and Collier, J. (1996) "Fabrication of LIGA Mold Inserts Using a Modified Procedure," in *SPIE: Micromachining and Microfabrication Process Technology II*, pp. 168–73, Austin.
[32] Ghica, V., and Glashauser, W. (1982) "Verfahren für die Spannungsrissfreie Entwicklung von Bestrahlthen Polymethylmethacrylate-Schichten," in Deutsche Offen-legungsschrift, Germany, Patent 3039110.
[33] Goedtkindt, P., Salome, J.M., Artru, X., Dhez, P., Maene, N., Poortmans, F., and Wartski, L. (1991) "X-ray Lithography with a Transition Radiation Source," *Microelectron. Eng.* **13**, pp. 327–30.
[34] Goemans, P.A.F.M., Kamerbeeek, E.M.H., and Klijn, P.L.A.J. (1993) "Measurement of the Pull-Out Torque of Synchronous Micromotors with PM Rotor," in *6th International Conference on Electrical Machines and Drives*, pp. 4–8, Oxford.
[35] Goll, C., Bacher, W., Bustgens, B., Maas, D., Ruprecht, R., and Schomburg, W.K. (1997) "An Electrostatically Actuated Polymer Microvalve Equipped with a Movable Membrane Electrode," *J. Micromech. Microeng.* 7, September 8–10, pp. 224–26.
[36] Gottert, J., Mohr, J., and Muller, C. (1991) "Mikrooptische Komponenten aus PMMA, Hergestellt Durch Roent-gentiefenlithographie Werkstoffe der Mikrotechnik-Bais für neue Producte," *VDI Berichte*, pp. 249–63.
[37] Gottert, J., Mohr, J., and Muller, C. (1992a) "Coupling Elements for Multimode Fibers by the LIGA Process," in *Proceedings: Micro System Technologies '92*, pp. 297–307, Berlin.
[38] Gottert, J., Mohr, J., and Muller, C. (1992b) "Examples and Potential Applications of LIGA Components in Microoptics," in *Integrierte Optik und Mikrooptik mit Polymeren*, Mainz, Germany.
[39] Gottschalch, F., Hoffman, T., Torres, C.M.S., Schulz, H., and Scheer, H.-C. (1999) "Polymer Issues in Nanoimprinting Technique," *Solid State Electron.* **43**, pp. 1079–83.
[40] Guckel, H., Christenson, T.R., Earles, T., Klein, J., Zook, J.D., Ohnstein, T., and Karnowski, M. (1994a) "Laterally Driven Electromagnetic Actuators," *Technical Digest: 1994 Solid State Sensor and Actuator Workshop*, Hilton Head Island, SC, June 13–16, pp. 49–52.
[41] Guckel, H., Christenson, T.R., Earles, T., Klein, J., Zook, J.D., Ohnstein, T., and Karnowski, M. (1994b) "Deep Lithography," notes from handouts, Banff, Canada.
[42] Guckel, H., Christenson, T.R., and Skrobis, K. (1992) "Metal Micromechanisms via Deep X-ray Lithography, Electroplating, and Assembly," *J. Micromech. Microeng.* **2**, pp. 225–28.
[43] Guckel, H., Skrobis, K.J., Christenson, T.R., Klein, J., Han, S., Choi, B., and Lovell, E.G. (1991a) "Fabrication

of Assembled Micromechanical Components via Deep X-ray Lithography," in *Proceedings: IEEE Micro Electro Mechanical Systems (MEMS '91)*, January 30th–February 2nd, pp. 74–79, Nara, Japan.
[44] Guckel, H., Skrobis, K.J., Christenson, T.R., Klein, J., Han, S., Choi, B., Lovell, E.G., and Chapma, T.W. (1991b) "Fabrication and Testing of the Planar Magnetic Micromotor," *J. Micromech. Microeng.* **4**, pp. 40–45.
[45] Guckel, H., Uglow, J., Lin, M., Denton, D., Tobin, J., Euch, K., and Juda, M. (1988) "Plasma Polymerization of Methyl Methacrylate: A Photoresist for 3D Applications," *Technical Digest: 1988 Solid State Sensor and Actuator Workshop*, Hilton Head Island, SC, pp. 9–12.
[46] Hagmann, P., and Ehrfeld, W. (1988) "Fabrication of Microstructures of Extreme Structural Heights by Reaction Injection Molding," *J. Polym. Process. Soc.* **4**, pp. 188–95.
[47] Hagmann, P., Ehrfeld, W., and Vollmer, H. (1987) "Fabrication of Microstructures with Extreme Structural Heights by Reaction Injection Molding," in *First Meeting of the European Polymer Federation, European Symposium on Polymeric Materials*, September, pp. 241–51, Lyon, France.
[48] Hanemann, T., Ruprecht, R., and Haubelt, J.H. (1998) "Photomolding in Microsystem Technology," *Polym. Preprints* **39**, pp. 657–58.
[49] Harmening, M., Bacher, W., Bley, P., El-Kholi, A., Kalb, H., Kowanz, B., Menz, W., Michel, A., and Mohr, J. (1992) "Molding of Three-Dimensional Microstructures by the LIGA Process," in *Proceedings: IEEE Micro Electro Mechanical Systems (MEMS '92)*, Travemunde, Germany, February 4–7, pp. 202–7.
[50] Harmening, M., Bacher, W., and Menz, W. (1991) "Molding Plateable Micropatterns of Electrically Insulating and Electrically Conducting Poly(Methyl Methacrylate)s by the LIGA Technique," in *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, pp. 277–84.
[51] Harsch, S., Ehrfeld, W., and Maner, A. (1988) "Untersuchungen zur Herstellung von Mikrostructuren grosser Struktur-hohe durch Galvanoformung in Nickel–sulfamatelek–trolyten," KfK, Report No. 4455, Karlsruhe, Germany.
[52] Harsch, S., Munchmeyer, D., and Reinecke, H. (1991) "A New Process for Electroforming Movable Microdevices," in *Proceedings: 78th AESF Annual Technical Conference (SUR/FIN '91)*, Toronto, June.
[53] Hein, H., Bley, P., Gottert, J., and Klein, U. (1992) "Elektro-nenstrahllithographie zur Herstellung von Rontgen-masken für das LIGA-Verfahren," *Feinw. Tech. Messtech* **100**, pp. 387–89.
[54] Henck, R. (1984) "Detecteurs au Silicium Pour Electrons et Rayons X, Principes de Fonctionnement, Fabrication et Performance," *J. Microsc. Spectrosc. Electron.* **9**, pp. 131–33.
[55] Hill, R. (1991) "Symposium on X-ray Lithography in Japan," *National Academy of Sciences.*
[56] IMM (1995) "The LIGA Technique," Commercial Brochure, IMM.
[57] Jaszewski, R.W., Schift, H., Gobrecht, J., and Smith, P. (1998) "Hot Embossing in Polymers as a Direct Way to Pattern Resist," *Microelectron. Eng.* **41/42**, pp. 575–78.
[58] Jaszewski, R.W., Schift, H., Groning, P., and Margaritondo, G. (1997) "Properties of Thin Anti-Adhesive Films Used for the Replication of Microstructures in Polymers," *Microelectron. Eng.* **35**, pp. 381–84.
[59] Jaszewski, R.W., Schift, H., Schnyder, B., Schneuwly, A., and Groning, P. (1999) "The Deposition of Anti-Adhesive Ultra-Thin Teflon-Like Films and Their Interaction with Polymers during Hot Embossing," *Appl. Surf. Sci.* **143**, pp. 301–8.
[60] Juang, Y.J., Lee, L.J., and Koelling, K.W. (2000) "Viscoplastic Analysis of Hot Embossing in Microfabrication," in *Proceedings: SPE ANTEC*, pp. 1032–36, Orlando.
[61] Kelly, K.W. (1999) "Molded Microdevice Manufacture for Medical Applications via the LIGA Process," in *Novel Microfabrication Options for BioMEMS Conference (Proceedings)*, The Knowledge Foundation, San Francisco.
[62] Kissler, R.K. (1994) "μGALV 750," sales brochure, R. Kissler, GmbH, Daimlerstrasse 8, Speyer 67346.
[63] Kopp, M.U., Crabtree, H.J., and Manz, A. (1997) "Developments in Technology and Applications in Microsystems," *Curr. Opin. Chem. Biol.* **1**, 410–19.
[64] Lawes, R.A. (1989) "Sub-Micron Lithography Techniques," *Appl. Surf. Sci.* **36**, pp. 485–99.

[65] Lee, L.J., Shih, C.-H., Juang, Y.-J., Garcia, J., Madou, M.J., and Koelling, K.W. (1999) "Macro- and Micro-Molding of Polymeric Materials," in *Novel Microfabrication Options for BioMEMS Conference (Workshop)*, The Knowledge Foundation, San Francisco.

[66] Lehr, H., and Schmidt, M. (1995) "The LIGA Technique," commercial brochure, IMM Institut fur Mikrotechnnik, GmbH, Mainz-Hechtsheim.

[67] Leyendecker, K., Bacher, W., Stark, W., and Thommes, A. (1994) "New Microelectrodes for the Investigation of the Electroforming of LIGA Microstructures," *Electrochim. Acta* **39**, pp. 1139–43.

[68] Lin, L.-W., Chiu, C.-J., Bacher, W., and Heckele, M. (1996) "Microfabrication Using Silicon Mold Inserts and Hot Embossing," in *Seventh International Symposium on Micro Machine and Human Science*, October 2 to 4, pp. 67–71, Nagoya, Japan.

[69] Lingnau, J., Dammel, R., and Theis, J. (1989) "Recent Trends in X-ray Resists: Part I," *Solid State Technol.* **32**, pp. 105–12.

[70] Lubitz, K. (1989) "Mikrostrukturierung von Piezokeramik," *VDI-Tagungsbericht* **796**, pp. 35–49.

[71] Madou, M.J. (2002) *Fundamentals of Microfabrication*, 2nd ed., CRC Press, Boca Raton.

[72] Madou, M.J., Lu, Y., Lai, S., Juang, Y.-J., Lee, L.J., and Daunert, S. (2000) "A Novel Design on a CD Disc for 2-Point Calibration Measurement," in *Proceedings: Solid-State Sensor and Actuator Workshop*, June 4–8, pp. 191–94, Hilton Head Island, SC.

[73] Madou, M.J., and Morrison, S.R. (1989) *Chemical Sensing with Solid State Devices*, Academic Press, New York.

[74] Madou, M.J., and Morrison, S.R. (1991) "High-Field Operation of Submicrometer Devices at Atmospheric Pressure," in *6th International Conference on Solid-State Sensors and Actuators (Transducers '91)*, June 24–27, pp. 145–49, San Francisco.

[75] Madou, M.J., and Murphy, M. (1995) A Method for PMMA Stress Evaluation, unpublished results.

[76] Malek, C.K., Vladimirsky, Y., Vladimirsky, O., Scott, J., Craft, B., and Saile, V. (1996) "X-ray Microfabrication Activities at the Center for Advanced Microstructures and Devices (CAMD)," *Rev. Sci. Instrum.* **67**, pp. 1–6, 1996.

[77] Mallory, G.O., and Hadju, J.B. (1990) *Electroless Plating: Fundamentals and Applications*, American Electroplaters and Surface Finishers Society (AESF), Orlando.

[78] Maner, A., Harsch, S., and Ehrfeldg, W. (1987) "Mass Production of Microstructures with Extreme Aspect Ratios by Electroforming," in *Proceedings: 74th AESF Annual Technical Conference (SUR/FIN '87)*, July, pp. 60–65, Chicago.

[79] Maner, A., Harsch, S., and Ehrfeldg, W. (1988) "Mass Production of Microdevices with Extreme Aspect Ratios by Electroforming," *Plat. Surf. Finish.* **75**, pp. 60–65.

[80] Masuko, N., Osaka, T., and Ito, Y., eds. (1996) *Electrochemical Technology: Innovation and New Developments*, copublished by Kodansha and Gordon and Breach Science Publishers, Japan and the Netherlands.

[81] Menz, W., and Bley, P. (1993) *Mikrosystemtechnik für Ingenieure*, VCH Publishers, Weinheim, Germany.

[82] Michel, A., Ruprecht, R., and Bacher, W. (1993) "Abformung von Mikrostrukturen auf Prozessierten Wafern," KfK, Report No. 5171, Karlsruhe, Germany.

[83] Mohr, J., Burbaum, C., Bley, P., Menz, W., and Wallrabe, U. (1990) "Movable Microstructures Manufactured by the LIGA Process as Basic Elements for Microsystems," in *Microsystem Technologies 90*, pp. 529–37, Reichl, H., ed., Springer, Berlin.

[84] Mohr, J., Ehrfeld, W., and Munchmeyer, D. (1988a) Report No. 4414.

[85] Mohr, J., Ehrfeld, W., and Munchmeyer, D. (1988b) "Requirements on Resist Layers in Deep-Etch Synchrotron Radiation Lithography," *J. Vac. Sci. Technol.* **B6**, pp. 2264–67.

[86] Mohr, J., Ehrfeld, W., Munchmeyer, D., and Stutz, A. (1989) "Resist Technology for Deep-Etch Synchrotron Radiation Lithography," *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **24**, pp. 231–51.

[87] Mohr, J., and Strohmann, M. (1992) "Examination of Long-Term Stability of Metallic LIGA Microstructures by Electromagnetic Activation," *J. Micromech. Microeng.* **2**, pp. 193–95.

[88] Momma, C., Nolte, S., Chichkov, N., Alvensleben, B.V., and Tunermann, F.A. (1997) "Precise Laser Ablation with Ultrashort Pulses," *Appl. Surf. Sci.* **109/110**, pp. 15–19.

[89] Moreau, W.M. (1988) *Semiconductor Lithography*, Plenum Press, New York.
[90] Munchmeyer, D. (1984) Ph.D. thesis, University of Karhsruhe, Germany.
[91] Muray, J.J., and Brodie, I. (1991) "Study on Synchrotron Orbital Radiation (SOR) Technologies and Applications," Report No. 2019, SRI International, Menlo Park, CA.
[92] Ohno, I. (1988) "Methods for Determination of Electroless Deposition Rate," in *Proceedings: Symposium on Electroless Deposition of Metals and Alloys*, pp. 129–41, Honolulu.
[93] Piotter, V., Benzler, T., Hanemann, T., Wollmer, H., Ruprecht, R., and Haubelt, J. (1999) "Innovative Molding Technologies for the Fabrication of Components for Microsystems," *Proc. SPIE* **3680**, pp. 456–63.
[94] Piotter, V., Hanemann, T., Ruprecht, R., Thies, A., and Haubelt, J. (1997) "New Development of Process Technologies for Microfabrication," *Proc. SPIE* **3223**, pp. 91–99.
[95] Preu, G., Wolff, A., Cramer, D., and Bast, U. (1991) "Microstructuring of Piezoelectric Ceramic," in *Proceedings: Second European Ceramic Society Conference (2nd ECerS '91)*, pp. 2005–9, Augsburg, Germany.
[96] van der Putten, A.M.T., and de Bakker, J.W.G. (1993a) "Geometrical Effects in the Electroless Metallization of Fine Metal Patterns," *J. Electrochem. Soc.* **140**, pp. 2221–28.
[97] van der Putten, A.M.T., and de Bakker, J.W.G. (1993b) "Anisotropic Deposition of Electroless Nickel–Bevel Plating," *J. Electrochem. Soc.* **140**, pp. 2229–35.
[98] Ramos, B.L., Choquette, S.J., and Nicholas, F.F. (1996) "Embossable Grating Couplers for Planar Waveguide Optical Sensors," *Anal. Chem.* **68**, pp. 1245–49.
[99] Roberts, M.A., Rossier, J.S., Bercier, P., and Girault, H. (1997) "UV Laser Machined Polymer Substrates for the Development of Microdiagnostic Systems," *Anal. Chem.* **69**, pp. 2035–42.
[100] Rogers, J., Marques, C., and Kelly, K. (1996) "Cyanoacrylate Bonding of Thick Resists for LIGA," in *SPIE: Microlithography and Metrology in Micromachining II*, pp. 177–82, Austin.
[101] Rogner, A., Ehrfeld, W., Munchmeyer, D., Bley, P., Burbaum, C., and Mohr, J. (1991) "LIGA-Based Flexible Microstructures for Fiber-Chip Coupling," *J. Micromech. Microeng.* **1**, pp. 167–70.
[102] Rogner, A., Eichner, J., Munchmeyer, D., Peters, R.-P., and Mohr, J. (1992) "The LIGA Technique: What Are the New Opportunities?" *J. Micromech. Microeng.* **2**, pp. 133–40.
[103] Romankiw, L.T., Croll, I.M., and Hatzakis, M. (1970) "Batch-Fabricated Thin-Film Magnetic Recording Heads," *IEEE Trans. Magn.* **MAG-6**, pp. 597–601.
[104] Romankiw, L.T., Croll, I.M., and Hatzakis, M. (1976) "Pattern Generation in Metal Films Using Wet Chemical Techniques," in *Etching for Pattern Definition*, pp. 137–39, Washington, DC.
[105] Romankiw, L.T., Croll, I.M., and Hatzakis, M. (1984) "Electrochemical Technology in Electronics Today and Its Future: A Review," *Oberflache-Surface* **25**, pp. 238–47.
[106] Romankiw, L.T., Croll, I.M., and Hatzakis, M. (1989) "Thin Film Inductive Heads: From One to Thirty One Turns," in *Proceedings: Symposium on Magnetic Materials, Processes, and Devices*, pp. 39–53, Hollywood, FL.
[107] Romankiw, L.T., Croll, I.M., and Hatzakis, M. (1993) "Think Small: One Day It May Be Worth a Billion," *Interface*, Summer, pp. 17–57.
[108] Romankiw, L.T., Krongelb, S., Castellani, E.E., Powers, J., Pfeiffer, A., and Stoeber, B. (1973) "Additive Electroplating Technique for Fabrication of Magnetic Devices," in *International Conference on Magnetics-ICM-73*, pp. 104–11.
[109] Romankiw, L.T., and Palumbo, T.A. (1987) "Electrodeposition in the Electronic Industry," in *Proceedings: Symposium on Electrodeposition Technology, Theory and Practice*, pp. 13–41, San Diego.
[110] Ruprecht, R., Bacher, W., Haubelt, T., and Piotter, V. (1995) "Injection Molding of LIGA and LIGA-Similar Microstructures Using Filled and Unfilled Thermoplastics," *Proc. SPIE* **2639**, pp. 146–57.
[111] Schift, H., Jaszewski, R.W., David, C., and Gobrecht, J. (1999) "Nanostructuring of Polymers and Fabrication of Integrated Electrodes by Hot Embossing Lithography," *Microelectron. Eng.* **46**, pp. 121–24.
[112] Schomburg, W.K., Baving, H.J., and Bley, P. (1991) "Ti- and Be-X-ray Masks with Alignment Windows for the LIGA Process," *Microelectron. Eng.* **13**, pp. 323–26.

[113] Shew, B.-Y., Cheng, Y., Lin, C.-H., Ma, W.-P., Huang, G.-J., Kuo, C.-L., Tseng, S.-C., Lee, D.-S., and Chang, G.-L. (1999) "Manufacturing Process for LIGA Spinnerets," *Sensor. Mater.* 11, pp. 329–37.

[114] Shih, W.-P., Cheng, Y., Lin, C.-Y., and Hwang, G.-J. (1998) "Low-Cost X-ray Conformal Mask Using X-ray Dry FILM Resist," *Microelectron. Eng.* **40**, pp. 43–50.

[115] Siddons, D.P., and Johnson, E.D. (1994) "Precision Machining Using Hard X-rays," *Synchrotron Radiat. News* 7, pp. 16–18.

[116] Spiller, E., Feder, R., Topalian, J., Castellani, E., Romankiw, L., and Heritage, M. (1976) "X-ray Lithography for Bubble Devices," *Solid State Technol.*, April pp. 62–68.

[117] Tabata, O., You, H., Shiraishi, H., Nakanishi, H., Nishimoto, T., Yamamoto, K., and Baba, Y. (2000) "μ-CE Chip Fabricated by Moving Mask Deep R-Ray Lithography Technology," in *Micro Total Analysis Systems 2000: Proceedings of the μTAS 2000 Symposium*, pp. 143–46, Kluwer Academic, Enschede, Netherlands.

[118] Thomes, A., Stark, W., Goller, H., and Liebscher, H. (1992) "Erste Ergebnisse zur Galvanoformung von LIGA Mikrostrukturen aus Eisen-Nickel Legierungen," in *Symp. Mikroelektrochemie: Friedrichsroda.*

[119] Urisu, T., and Kyuragi, H. (1987) "Synchrotron Radiation-Excited Chemical-Vapor Deposition and Etching," *J. Vac. Sci. Technol.* **B5**, pp. 1436–40.

[120] Vladimirsky, O. (1995) "Spin Coating PMMA," private communication in May, Louisiana State University.

[121] Vladimirsky, Y., Vladimirsky, O., Saile, V., Morris, K., and Klopf, J.M. (1995) "Transfer Mask for High Aspect Ratio Micro-Lithography," in *Microlithography '95 (Proceedings of the SPIE)*, 2437, pp. 391–96, Santa Clara, CA.

[122] Waldo, W.G., and Yanof, A.W. (1991) "0.25 Micron Imaging by SOR X-ray Lithography," *Solid State Technol.* **34**, pp. 29–31.

[123] Wallrabe, U., Bley, P., Krevet, B., Menz, W., and Mohr, J. (1994) "Design Rules and Test of Electrostatic Micromotors Made by the LIGA Process," *J. Micromech. Microeng.* **4**, pp. 40–45.

[124] Warrington, R.O. (1999) "An Overview of Micromechanical Machining Processes for BioMEMS," in *Novel Microfabrication Options for BioMEMS Conference (Proceedings)*, The Knowledge Foundation, San Francisco.

[125] Weber, L., Ehrfeld, W., Freimuth, H., Lacher, M., Lehr, H., and Pech, B. (1996) "Micro-Molding: A Powerful Tool for the Large Scale Production of Precise Microstructures," in *SPIE: Micromachining and Microfabrication Process Technology II*, Austin, pp. 156–67.

[126] Wimberger-Friedl, R. (1999) "Injection Molding of Sub-μm Grating Optical Elements," in *Proc. SPE ANTEC*, pp. 476–80.

[127] Wollersheim, O., Zumaque, H., Hormes, J., Hoessel, J.L., Haussling, L., and Hoffman, G. (1994) "Radiation Chemistry of Poly(lactides) as New Polymer Resists for the LIGA Process," *J. Micromech. Microeng.* 4, pp. 84–93.

[128] Yu, L., Juang, Y.-J., Koelling, K.W., and Lee, L.J. (2000) "Thin Wall Injection Molding of Thermoplastic Microstructures," in *Proceedings: SPE ANTEC*, Orlando, pp. 468–73.

第 5 章　基于 X 射线的加工

Todd Christenson
HT Micro Analytical, Incorporated

5.1　引言

X 射线光刻技术最初是为了较小微电子部件的加工而研发的，但已在微机械制造的应用里有了很大的贡献。与许多从微电子工艺发展而来的微机械工艺相比，X 射线方法的成功很大程度上基于其能够在一个并非严格控制的净化环境中进行。通常把基于 X 射线的加工方式类型的工艺放在一个附加的类别中，在这个类别中用一个牺牲模具来确定想要得到的结构材料。这导致 X 射线加工的基片材料变得非常丰富，包括多种塑料、金属和玻璃，还有陶瓷和合成物等。利用 X 射线来解析模具的概念，是从 20 世纪 70 年代开展的，它最早被用来光刻磁记录读/写头的高密度线圈和高密度磁泡记忆层。这就是 X 射线应用在超大规模集成电路（VLSI）印刷工艺的最早研究［Romankiw 等人，1970，1995；Spiller 等人，1976；Spears and smith，1972］。与超大规模集成电路（VLSI）X 射线光刻技术的区别是，微机械所关心的模具或光刻胶厚度一般远大于 50μm 甚至超过 1mm。X 射线在这个厚度的工艺已经促成了一个术语——基于 X 射线深度同步辐射光刻技术的加工（DXRL）。

DXRL 工艺的最初应用源自它能够精确地解析模具。随之而来，通过模具填充物组成的解析精度直接取决于模具的精确性和稳定性。在这种情况下，采用具有高度校准的 X 射线，特殊的解析精度是有可能的，该 X 射线可以通过从一个储存环中的同步加速器辐射获得。该 X 射线除了拥有原子的而不是光学的吸收特性来消除衍射和驻波影响外，还拥有近似 0.1mrad 的瞄准。结合对曝光部分和未曝光部分有高选择性的显影剂，这种曝光性能可以具有对于几百微米的厚度的模具侧壁有小于 0.1μm 的精度。这个光刻的基本形式已经导致出现了一种为提供同步加速器辐射服务的新型工厂。例如，在美国，以由表 5-1 所示的机构提供。在世界范围里，有更多的设施正积极地投入这项行动。

表 5-1　在美国投入运行的 DXRL 光束线和同步加速器辐射设备

存　储　环	环参数（能量，临界波长，电流）	场　　所
Aladdin	0.8GeV，1GeV 22.7Å，11.6Å 260mA，190mA	WI，Stoughton，同步辐射中心
CAMD（先进微结构器件中心）	1.3GeV，1.5GeV 7.4Å，4.8Å 400mA，200mA	LA，Baton Rouge，路易斯安那州立大学

（续）

存储环	环参数（能量，临界波长，电流）	场所
ALS（先进光源）	1.5GeV，1.9GeV 8.2Å，4.1Å 400mA	CA，Berkeley，劳伦斯伯克利实验室
NSLS（国家同步辐射光源）	2.584GeV，2.8GeV 2.2Å，1.7Å 300，250mA	NY，Upton，Brookhaven 国家实验室
SPEAR3（斯坦福正电子加速环）	3.0GeV 1.4Å 500mA	CA，Stanford，斯坦福同步辐射实验室
APS（先进光子光源）	7.0GeV 0.64Å 100mA	IL，Argonne，Argonne 国家实验室

这里有两个独特的基于X射线微加工的体系。相对厚的（远大于100μm）X射线光刻成为可能，并在后来应用于高精度成形，这种高精度成形最早是被Ehrfeld实现的，他当时是用它来实现用于铀同位素浓缩的分离喷嘴的加工［Becker等人，1982，1986；Ehrfeld等人，1987，1988a，1988b］。这个工艺在德语首字母的简写就是"LIGA"，代表三个基本的工艺步骤，即X射线深度同步辐射光刻、电铸制模、注模复制。这种方法被定义为LIGA工艺，是为了与通过一种成熟的金属注模定义的同步加速器辐射X射线曝光过程相独立，它通过塑料注模来复制大量塑料模子。最近改进的储存环方法和同时曝光大量样品的能力，使人们有了另一种选择，即用DXRL来形成所有牺牲模具。图5-1概述了典型的DXRL工艺流程。无论哪种情况，最终的结果是有能力批量地制造厚度为几百微米到几毫米，同时保持亚微米级尺寸精度的任意平面图形的部件。这个结果就是要求对于毫米和亚毫米的尺寸具有100×10^{-6}的误差精度。在批量生产中，基于这种光刻技术的工艺保证了精度与可重复性。

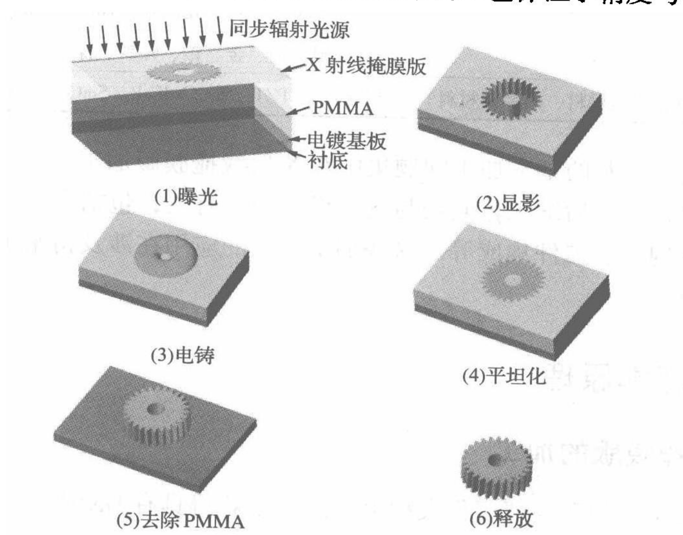


图5-1 深X射线光刻（直接LIGA）微制造工艺

这种新精密加工技术的意义是多方面的。对于精密的工程构件，通过利用传统的加工技术，例如冲压、精密冲裁或电火花加工（EDM）等来增加分辨率是可能的，但是这种新精密加工技术还能批量加工或平行加工，使得产量提高也变得容易。利用基于 DXRL 的成形工艺进行 EDM 电极加工，结果表明一种阵列型的工具可以被用来批量投入许多精密部件并行的 EDM。可见，基于 DXRL 的工艺是一种合适的手段，利用这种手段可以对微型精密零件或当材料属性的要求能被满足时进行一个额外的淀积工序或叠模法工序的组件进行加工。

在 MEMS 加工中的一个基本问题是能够在允许的尺寸误差内批量生产复杂的三维结构。在构造微执行器中，对三维的要求尤其关心，因为它输出力的大小直接与储能的量有关，还有在微机械传感器中，例如地震传感器的抗惯性质量精度对三维结构的要求。基于平面工艺的加工很快受到了这方面的挑战，同时要求一个所谓的高深宽比（HAR）。而且，实现 MEMS 系统工艺集成的难度经常受到温度的影响。在基于 DXRL 工艺中，附加的许多制模工艺需要低于 100℃并且适合后续工艺组件。如果能够适应可能存在的半导体 X 射线损害，集成微电子元件和高精度金属结构的微传感器的可能性变得很有吸引力。很显然，基于 X 射线的方法在光学 MEMS 或者微光机电系统（MOEMS）中也有很灵活的应用。在任意角度对衬底的曝光是可能的，也可以进行多角度曝光。表 5-2 是对 DXRL 工艺特征的一个总结。

表 5-2 基于 DXRL 工艺的特征

几何结构	带任意二维形状和侧角的棱柱形
结构厚度	通常 200 ~ 800μm 直到几毫米（已显示有 10cm 的结构）
侧面的误差	每 100μm 垂直长度小于 0.1μm
最小临界尺寸	几微米——光刻胶稳定性的函数
表面粗糙度	10 ~ 20nm（RMS），低达数纳米
厚度控制	常规研磨：± 几微米，4in 圆片低达 0.5μm
材料（电镀金属材料）	镍、铜、金、银、镍铁、镍钴、镍铁钴等
材料（挤压粉末材料、热压材料、热锻制材料）	铝、PZT、铁、NdFeB、SmCo、各种塑料和玻璃

在 DXRL 工艺中涉及的基本加工问题集中在 X 射线掩膜版加工、厚光刻胶应用、X 射线深度曝光和选择性显影。后继工艺问题与典型设备因素有关，包括模具填充、平坦化、多层工艺、组装和机械构建、器件集成等。这些加工工艺的应用在涉及精密组件、传感器和执行器等的资料中有总结。

5.2 DXRL 基本原理

5.2.1 X 射线掩膜版的加工

X 射线掩膜版图案的重现精度很大程度上决定了获得具有 DXRL 辅助工艺的结果。一块 X 射线掩膜版有两个组件，一个支持具有足够的 X 射线透过率的衬底或膜和一个上面有图案的吸收层。对于 PMMA 这种最常用的 X 射线光刻胶来说，可以参考图 5-2 中 X 射线光刻

胶对X射线的吸收行为，找到需要的用于支持掩膜衬底材料的X射线穿透特性。这条曲线说明要曝光一定厚度的PMMA所需要的X射线光子能量，要达到一充足的剂量从而保证PMMA的曝光质量。对于典型的100μm～1mm厚的DXRL层，需要3.5～7keV的光子能量（或对应波长为0.35～0.17nm）。存在的掩膜衬底包括厚度大约在100μm的铍、碳、硅片和厚度为1～2μm的金刚石、硅、SiC、SiN和钛膜［Sekimoto等人，1982；Visser等人，1987；Guckel等人，1989］。图5-3中给出了这些掩膜衬底的透光性。

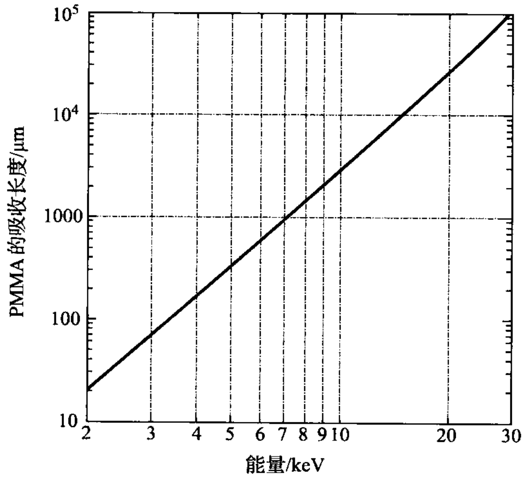


图5-2　PMMA的吸收长度（$C_5H_8O_2$，密度＝1.19g/cm³）作为X射线光子能量的函数

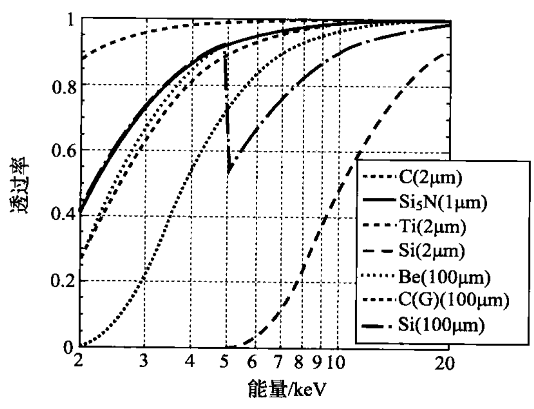


图5-3　各种X射线掩膜版基板的X射线透过率作为X射线光子能量的函数。
在支持膜制造工艺中，氮化硅的非化学计量形态是低应力的LPCVD（低压化学气相淀积）形态

稳定的掩膜衬底是X射线加工的必须条件，不但要有足够的厚度还要易于操作。对于PMMA需要的剂量约为3kJ/cm³。此外，还要有相应的X射线辐射光源。对于这种掩膜版接近理想的光源在同步加速器辐射（SR）中可以获得，它是由带电粒子储存环发射的。在相对论能量下加速的带电粒子产生的光的属性，有从紫外到X掩膜波长的一个宽光谱范围的高强度辐射，准直度大约为0.1mrad。SR光束在一个窄的水平的光带里发射，穿过真空光束线，从储存环里射出。这需要掩膜版与光刻胶的结合体垂直地被X射线光束

扫描，这会决定光刻胶的接收曝光剂量速率。图 5-4 描绘了在美国同步加速器辐射装置的 SR 光谱图。表 5-3 中列出了经常用到的 SR 公式 [Margaritondo，1988]。低能量（小于 2keV）通量会由于一个局部的峰值剂量在光刻胶表面产生发热的问题，这需要一个滤光器来限制剂量值以避免在 PMMA 接近 $20kJ/cm^3$ 剂量时出现可能的光刻胶损坏 [Ehrfeld，1988b]。滤光器它可以通过在 SR 光束线包括一个将存储环和曝光线进行真空分离的窗口里插入具有少量原子数目材料做的薄片而获得。这样，需要一个具有高的热导性的掩膜衬底材料来帮助散除由掩膜衬底和吸收层所吸收的辐射热量。在图 5-3 和图 5-4 中的数据表明，对所有的 SR 光，100μm 厚的石墨状的铍和碳可被用作 X 射线掩膜衬底。用铍的代价和危险是使它很少有吸引力。然而，石墨已经被证明是一个种便捷的掩膜版材料，尤其当它的表面被处理后，减少了由于体多孔性导致的粗糙度，以便进行精确的光刻工艺。合适类型的石墨掩膜版材料包括全密度玻璃态碳或通过热解碳淀积和后续研磨磨光的多孔石墨。

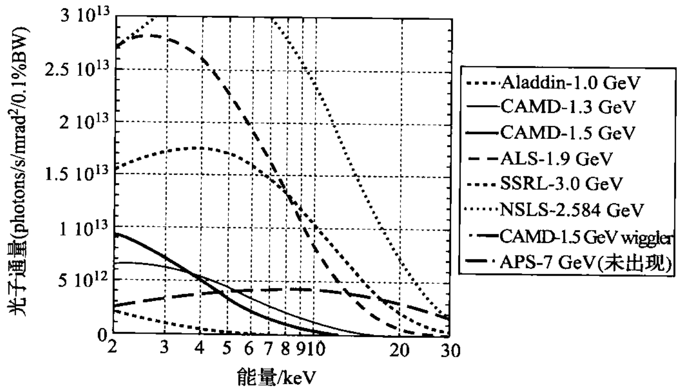


图 5-4 表 5-1 中列出的美国储存环的同步加速器辐射光谱

表 5-3 常用的同步辐射公式

波长/能量转换	λ (Å) = 12398.5/$h\nu$ (eV)
弯曲磁半径	ρ (m) ≌3.336E (GeV) /B (T)
临界波长	λ_c (Å) ≌18.64/B (T) E^2 (GeV)

注：h = 4.136 $(10)^{-15}$eVs，ν = 频率，E = 运动电荷粒子的能量，B = 弯曲磁场

X 射线吸收层的需求量由最小需求曝光比所决定。这个比值可以描述为在掩膜版导光区域的 PMMA 底部表面的曝光剂量除以传输到在吸收层区域里的 PMMA 顶部表面的曝光剂量。掩膜版对比度是 X 射线源、掩膜版衬底、掩膜版吸收层和曝光光刻胶厚度的函数。吸收计算结果表明有两个类别的 X 射线掩膜版。一种 X 射线掩膜版类型特别适合于厚度达几百微米的 PMMA 低能量曝光。它需要掩膜版衬底具有接近 4keV 的高透光通量，例如从一到几十微米厚的经过应力控制的 SiN、SiC 或 Si 膜。原子数目和密度决定了一种吸收层材料的特性。因此，例如铂、钽、钨、金等材料可以被选择，其中金很流行是因为它易于电镀。对应于低能量掩膜版的吸收层是几微米的金。在掩膜版镀金过程中，精确的尺寸控制又需要一个附加的技术来提供，在这个技术里，几微米厚的光刻胶常通过一个 UV 掩膜版转移待电镀金的图形来确定。垂直的侧壁光刻胶图案转移是维持精确 X 射线曝光规范所必需的，因为一个吸

收层的侧壁尖直接导致X射线曝光和显影的侧壁尖（由于一个不充分的吸收层厚度）。为了获得垂直的光刻胶图案，利用甩胶PMMA实行双层深UV（DUV）光刻胶技术。伴随DXRL的PMMA曝光，要利用高选择性的显影系统［Lin，1975；Guckel等人，1990］。聚甲基丙烯酸甲酯作为一种深紫外光刻胶，在曝光中展现了最小的挥发性。这关系到膜与版的接触是特别关心的，通常会出现掩膜版与膜的分离。图5-5a显示了8μm厚PMMA层的垂直侧壁。接着，镀金和光刻胶去除，出来一个吸收层如图5-5b所示的结构。许多最近的商业光刻胶附加物也已被证明适合于低能量X射线掩膜吸收层的规范，包括SJR5740和220，它们应用在磁读/写头的光刻电镀上［Romankiw，1995］。对于要求不太严格的应用，通过UV曝光的厚光刻胶已经被用于穿透掩膜版电镀［Allen，1993；Loechel和Macissek，1995；Despont等人，1997］。图5-6显示了一个典型的低能量X射线掩膜版模型。

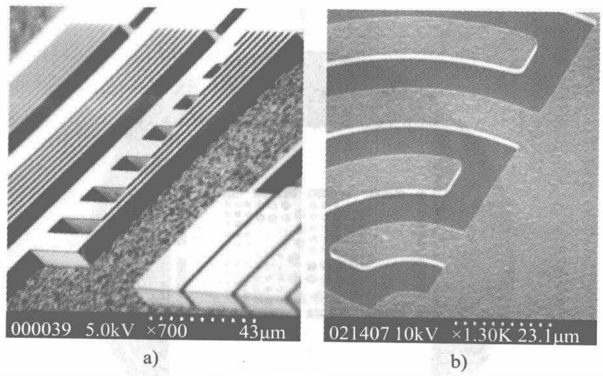


图 5-5

a）具有一正面投影的便携式掩膜版（CPM）或双层工艺的8μm厚PMMA。使用紫外线曝光和G-G显影液显影 b）PMMA剥离后得到的6μm厚的金吸收层图案

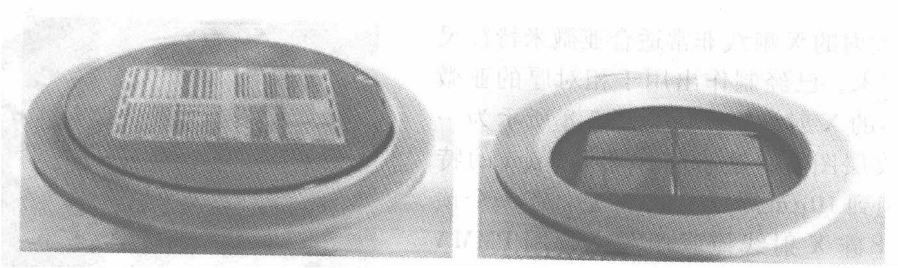


图5-6 典型X射线掩膜版（5×7cm）的正面与反面

（4in的硅片上1μm厚的氮化硅膜和8μm厚的镀金吸收层）

PMMA厚度从毫米到超过1cm的曝光，必须要有完全不同的X射线掩膜版。这些曝光涉及到的X射线光子能量超过10keV，为了获得充分的对比度，金吸收层的厚度需要达到20μm。因为用UV光刻在这样厚度的光刻胶上精确地形成图案，并达到亚微米的误差是有难度的，一般要用到两步法加工掩膜版。从而，一个具有2μm金吸收层的低能量X射线掩膜版被用来直接在高能量X射线掩膜衬底上形成几十微米的PMMA图案。对于较厚光刻胶的高能量SR曝光，为了保持一个PMMA顶部剂量的最大值低于损害极限，就必须为减少X射线辐射的增加而进行滤光。由X射线掩膜版衬底自身提供的一些或全部增加的滤光，会

导致掩膜版机械硬度增加。因此，高能量掩膜衬底会是一个相对厚的低 Z 材料层，比如 100μm 厚的硅。在曝光过程中，由于增加的总输出功率导致具有高能量的曝光，所以 X 射线掩膜版和曝光衬底的水冷却也是必需的。另外一个增加低能量 X 射线掩膜版对比度的方法是在背面提供一个厚的负 X 射线光刻胶，这样背面就成为高能量掩膜版了。当利用 SR 光对薄的吸收图案从正面曝光，背面的负光刻胶同原来的正面吸收图案保持同样的极性，然后，作为电镀模具来作进一步的淀积。

一个用基于膜的低能量掩膜版来获得高能量曝光的约束，会带来了一个 X 射线掩膜版制造能力的问题。图 5-3 揭示，100μm 厚的石墨状的碳会出现两个规律。石墨是一个昂贵的不平的光刻版衬底，在实践中能被用作低能和高能的 DXRL 曝光，具有很好的导热性，避免了铍和其他低 Z 化合物以及在它们的结合处理中的危险和昂贵代价。图 5-7 列举了一个碳的 X 射线掩膜版例子。

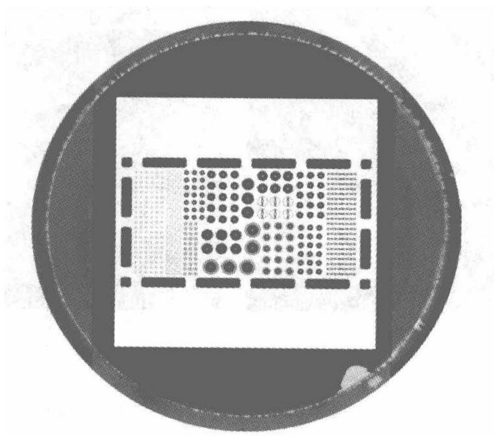


图 5-7　具有 100μm 厚石墨，20μm 金吸收层的 3inX 射线掩膜版

SR 中发射的 X 射线非常适合亚微米特征尺寸的光刻技术，已经制作出用于相对厚的亚微米图形转移的 X 射线掩膜版。图 5-8 所示为一个金的吸收层图案，适合将小于 0.2μm 的特征尺寸复制到 10μm 厚的 PMMA 上。在一个预加工的氮化硅 X 射线掩膜版膜上，用 PMMA 的直接电子束刻写来实现图案。然而，对于厚度大于 1μm 的亚微米特征尺寸的 X 射线图形化的挑战，很大程度上取决于 X 射线光刻胶应力、粘度和相应的机械稳定性。这将在接下来的部分进行讨论。

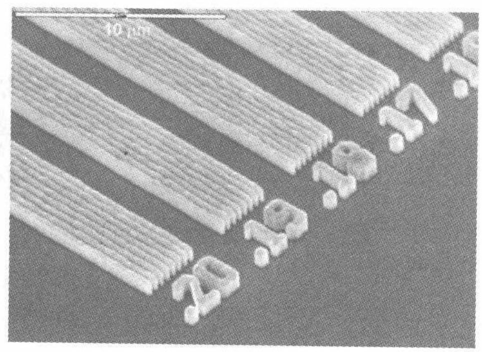


图 5-8　约 1μm 厚的金吸收层的亚微米图形的氮化硅 X 射线掩膜版

5.2.2　厚 X 射线光刻胶

和许多 MEMS 工艺一样，加工过程尤其对内在和处理减少的应力以及粘度问题很敏感。这两个方面的充分控制会决定基于 DXRL 加工的性能。考虑到工艺稳定性，大多都关心无应

力的厚光刻胶的应用，这种光刻胶具有与用来电解淀积的金属化衬底，或会更加简化工艺的其他衬底材料的特别粘性。在许多光刻胶应用方法里，困难是避免大的内在的张应力，这种应力在显影中会导致细裂纹。许多X射线光刻胶材料适合厚的应用已经得以研究［Ehrfeld等人，1997］。PMMA已经是一种主要的X射线光刻胶，因为它具有相对好的机械稳定性和高的精度。应用工艺最初使我们以为是与铸件树脂的直接聚合［Mohr等人，1988］。一种代表性的交联剂被加在工艺中，来进一步增加屈服强度，以此来提供阻止出现细裂纹附加抵抗。为了提高与金属衬底的粘性，可以使用一个附加的活性化学物或介质层［Khan Malek等人，1998a；DeCarlo等人，1998］。在张应力的薄膜中，聚合过程导致了接近20%的收缩。这可以通过退火进行部分的减少，但是不能完全避免，因为与典型的具有低膨胀系数的衬底材料的热学性能不匹配。残余的光刻胶应力的结果约束了组件的几何设计规则，并限制了工艺流程。

一个可以选择的方法是用一个预制的低应力PMMA薄片［Guckel等人，1996a］。在这种方法里，用一个线性的高相对分子质量的或交联的PMMA薄片去获得一个与衬底尺寸相当的PMMA盘剪切块。典型的薄片厚度是500μm～1cm。然后这些薄片的剪切块，用没有重大温度变化或很小的化学或机械变化的技术，将其和金属化的衬底粘在一起。用一个高相对分子质量（大于一百万）的预制薄PMMA层与单甲基丙烯酸甲酯（MMA）联合作为粘接剂，被证明是一个很好的技术。将PMMA薄片放置在要求的衬底上，衬底上有一个典型厚度是1μm的网状PMMA层。应用在PMMA表面间的MMA通过毛细管作用弄湿表面。由于MMA从PMMA中的扩散即使在室温下也是迅速的，因此固化可能不用在提升温度烘焙的情况下就会发生。图5-9展示了一个例子。这是一个为获得任意厚度的低应力的厚PMMA薄膜的高度可重复的工艺。结合的薄片可以另外通过精确的磨或飞切而变薄。线性PMMA聚合物的使用容许PMMA的分解，PMMA可利用一种溶剂，例如二氯甲烷进行后续制模。

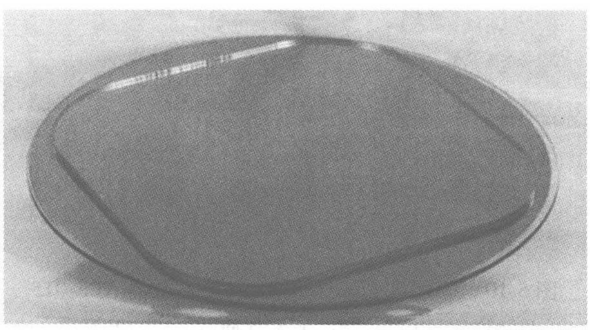


图5-9　在4in衬底上形成的1.5mm厚的PMMA

在发光放电过程中的有机气体的聚合是另一种生产聚合物薄膜的方法［Goodman，1960；Biederman，1987］。尤其是MMA已被研究用作一个等离子淀积光刻胶［Morita等人，1980；Guckel等人，1988］。结果是一个高度等角的淀积膜与半导体材料具有很好的粘性，能够均匀地填充深沟。等离子聚合的聚甲基丙烯酸甲酯（PPMMA）薄膜具有高度的交联性，它的稳定性取决于反应器的压力、功率和温度。实际上，淀积速率可以达到140Å/min，并且10μm的薄膜已经淀积。增加功率级别会导致MMA和不像PMMA的薄膜的进一步分解。

另一种X射线光刻胶是基于工作环氧的与SU-8树脂调配的负光刻胶，这种胶也用于电子光束或深紫外光刻，并可得到很高的精度［Lee等人，1995；Khan Malek，1998b］。来自壳牌化学公司（EPON）树脂SU8（SU3和SU2.5也可以）在交联后拥有良好的高温稳定性，玻璃化转变温度超过200℃［Shaw等人，1997］。这是由于存在一个高的环氧官能团（平均值接近8），同时也导致它作为光刻胶有特别高的灵敏度。X射线深度光刻结果显示，灵敏度接近52J/cm^3［Bogdanov和Peredkov，2000］，或粗略地比PMMA大40倍，最低也是20 J/ cm^3［Jian等人，2001］。已经发现临界的曝光剂量很大程度上取决于残留溶液组分［Singleton等人，2001］和光酸发生器的浓度（PAG）［Ling等人，2003］。考虑到X射线工艺用到的SU-8，由于它的成功带来许多实际的问题都是关键的。例如，粘性取决于衬底材料、基版材料和粘性催化剂的使用［Barber等人，2004］。另外的问题关系到SU-8胶的X射线对比度，它表示着最小的吸收层厚度［Shew等人，2003a］和氧的释放［Shew等人，2003b］。接下来是曝光和曝光之后的烘焙，作为结果的SU-8交联环氧也具有很高的光折射率（接近1.65），这就具有光透镜材料的优点。接下来就是在交联之后用一种简单的化学方法去溶解SU-8光刻胶。许多方法已经得到不同程度的成功，这其中包括溶剂的裂化、下游刻蚀和熔化盐浴［Dentinger等人，2002］。另外，牺牲层用的多聚物可以在SU-8应用之前准备好用酸来去除。

另一种在曝光烘焙后易于分解的负X射线光刻胶也被采用。日本合成橡胶公司（JSR）的NFR光刻胶系列可以被甩到几十微米。它使用标准的基于TMAH的显影剂，在图5-10中给出了一些结构的例子。100~300J/cm^{3}的最小的X射线剂量水平已经被测试，光刻胶可以很容易地在60~80℃下的NMP（n-methyl pyrolidinone）中分解。已经有新的报道陈述了一种化学放大的X光敏负光刻胶，这种胶有显著的光灵敏度提高，它的灵敏度比PMMA大40倍［Sakai，2003］。

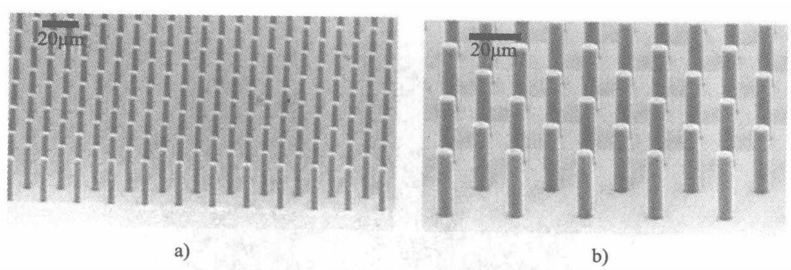


图5-10 分别是6μm和8μm直径柱状的NFR-015光刻胶柱，40μm厚，X射线曝光剂量125J/cm^3

5.2.3 DXRL曝光（直接LIGA方法）

虽然PMMA层有超过1cm厚度的应用和曝光的能力，然而许多研究的应用要求150~500μm（10cm曝光已经被证实［Siddons等人，1994；Guckel，1996b］），这就产生了怎么更有利地使用X射线深度光刻技术的问题。当务之急是将多层PMMA堆叠，并可同时被曝光［Guckel，1998a，1999a；Siddons等人，1997］，以解决曝光PMMA片与衬底适合的显影和制模进行压焊或连接的问题，这种工艺有明显的产量优势。在美国路易斯安那州立大学的先进微结构器件中心（CAMD），7.5T摇摆插入式装置获得的曝光可以证明这些优点［Manohara，

1998]。对于一个厚1cm的PMMA堆片用一个有限制的最高剂量$10kJ/cm^3$和最低剂量$3kJ/cm^3$，曝光时间为4h多一点，曝光区域12.5cm×5cm。曝光时间（取决于储存环的光束电流），可以和使用1.5GeV的CAMD挠度磁辐射在250μm厚胶上，将同样的曝光面积进行曝光所需的20～30min的时间相比拟。增强的高能量性能导致了高产出，每天每条光束线光刻带有250μmPMMA的衬底数超出200个。结果展示了一个使用PMMA或为了精确的制模加工，而把DXRL作为重要工具的直接LIGA技术的实践方法。对于化学放大的X射线负光刻胶存在类似的机会，便利的批量X射线曝光末端，最终有助于促成高的产量。

5.2.4 显影

尽管在约$500mJ/cm^3$的条件下，PMMA的灵敏度比其他光刻胶低得多，高强度严校准的X射线光通量和高选择性PMMA显影系统的相结合，有利于开发批量工艺中PMMA的高精度，以获得微型超精度的模具。由一种水的混合溶液（50%～80%二甘醇单丁基醚，1%～20%吗啉，5%～20%乙醇胺和20%水）组成的显影剂，在它申请专利之后，一般称作G-G显影剂，已经被用来获得高对比PMMA显影剂［Ghica和Glashauser，1983；Stutz，1986］。G-G显影剂通常用于35℃，然而当显影速率降低后（还有高的灵敏度），它也可以在温度低于15℃的条件下成功使用。G-G显影剂溶液也能刻蚀铜，如果铜作为基板，就需要一个保护层。图5-11所示为显影速率曲线与X射线剂量之间的函数关系［McNamara，1999］。显影速率依赖的温度也被注明［Tan等人，1998；Pantenburg等人，2003］。另外，PMMA分辨率的质量已经被证明取决于显影温度和PMMA是否是线性或交联的［Pantenburg等人，1998］。

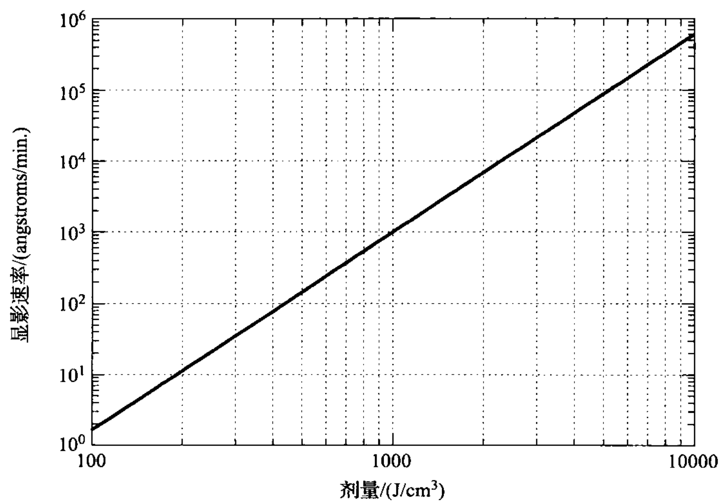


图5-11 PMMA（ICI CQPMMA）显影速率
（显影条件：温度35℃，G-G显影液）曲线与X射线剂量之间的函数关系

关于PMMA光化学和图形化限制等细节的讨论有许多参考文献［Ouano，1978；Mohr，1986；Munchmeyer和Ehrfeld，1987；Pantenburg和Mohr，1995；feiertag等人，1997a；Griffiths，2004］。荧光辐射模型已经表明，由于荧光辐射在衬底表面的发射，对于$500J/cm^3$的剂量，会在吸收层下的区域里与掩膜吸收层边缘和PMMA衬底表面附近产生淀积［Feiertag等人，

1997b]。这种行为会很容易在显影中导致 PMMA 的钻蚀，并最终导致 PMMA 的粘结失败。结果可能会产生过显影和在电铸中出现缺陷“脚”。在结构材料之前电镀几微米的牺牲层金属能够在某种情况下解决这个问题。G-G 显影剂性能的进一步研究已经表明，碱性混合溶液会引起与在分解之前暴露的 PMMA 化学反应，显影非常依赖于PMMA的立体化学结构[Schmalz 等人，1996]。另一个相关的问题涉及到 PMMA 侧壁表面粗糙度的来源与样子，这对光组件和摩擦学行为有直接的牵连。在路易斯安那 Baton Rouge 的 CAMD 设备下曝光的结果表明，PMMA 侧壁表面粗糙度高的有 25nm，低的有 5nm，典型的结果也有约 12nm。这个结果看起来与约 5～10nm 的 PMMA 典型行为是相似的 [Van der Gaag 和 Sherer，1990]。

PMMA 显影通过高频率声激励或超声速的激励已被充分地改进 [ehrfeld，1991]。显影速率增加了，溶解的边缘高相对分子质量光刻胶的再淀积也缓和了，由此也就降低了侧壁的粒子和表面粗糙度。分析显示声波流效应有可能加强结构尺寸超过几个微米的光刻胶的显影速率 [Nilson 和 Griffiths，2002]。对 PMMA 沟的显影迁移工艺的研究表明，力的对流转移仅对具有深宽比小于 5 左右的沟结构的显影速率的增加有效 [Griffiths 和 Nilson，2002]。

5.2.5 PMMA 机械特性

基于 DXRL 制模工艺的最初设计规则停留在对模子材料即 PMMA 的机械限制上。图5-12 显示了一个对高相对分子质量线性 PMMA 材料的拉伸曲线。它是通过一个高精度的拉伸技术测定的。表5-4 提供了 PMMA 性能的一个总结。里面的许多参数取决于相对分子质量或交联程度，也依赖于用在增强 UV 吸收和稳定性的常规添加剂。大的热膨胀系数导致对几何变形和应变诱导弯曲有重要的利害关系。类似的效应也会伴随在水的吸收。例如，在一个结合

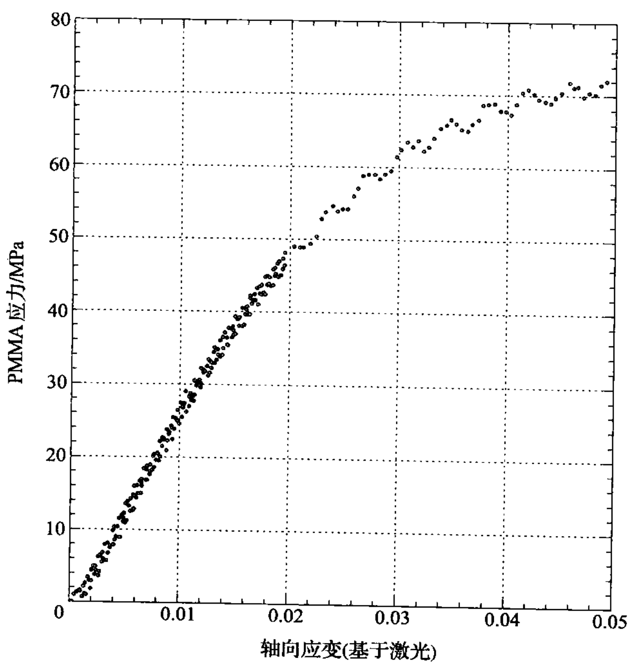


图 5-12 用负荷架和激光张量计测量的 750μm 宽，150μm 厚的拉伸样品的 PMMA 拉伸曲线

硅衬底的PMMA片里，一个10℃的温度变化会导致PMMA里0.11%应力。通过PMMA板的弯曲这种情况典型地证明了，这个PMMA板被在衬底界面边界和一个在顶部边界的自由边界处用三个固定边条件所限制。对这类板弯曲问题的解决可被用来生成设计曲线表，这些曲线表明了机械限制的几何区域，并由此建立了最小的PMMA设计规则［Christenson，1995a］。图5-13提供了一幅这样的图表。得到的结果是这种行为极大限制了深宽比的制作和工艺集成。另一方面，通过有图案的垂直的板子同样的效果来量化剩余的PMMA应力，这些板子通过应力弯曲来测试结构。

表5-4　PMMA的性质

E——体切变模量	约3.0GPa
G——切变模量	约1.7GPa
ν——泊松比	0.40
α——线胀系数	约7（10）$^{-5}$/℃
水吸收（质量分数） 24h 7d 21d 48d	 0.2% 0.5% 0.8% 1.1%
玻璃化转变温度	105℃
σ_Y——拉伸强度	约70MPa
ρ——密度	1.19g/cm^3
κ——热导率 比热容	0.193W/m·K 1.42J/g·K
n——在波长为365nm，1014nm处的折射率	1.514，1.483
阿贝数	58.0
ε_r——介电常数 ——60Hz ——1kHz ——1MHz ——30GHz	 3.5 3.0 2.6 2.57

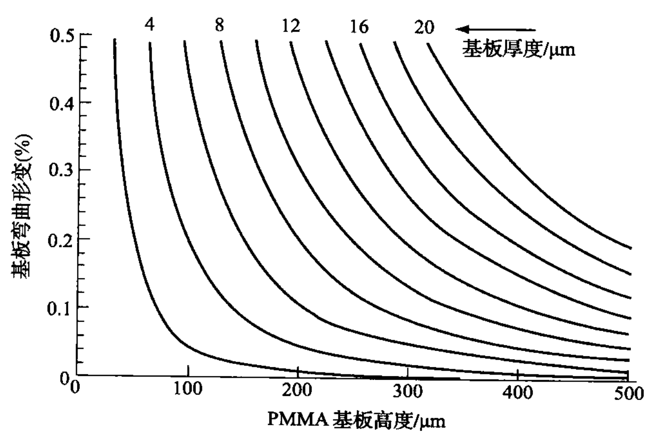


图5-13　各种不同板厚的DXRL加工的垂直几何图形（底部连接着基板）典型的PMMA基板弯曲形变（板的长度远大于厚度）

5.3 制模

可以大量获得的材料衬底决定了从 DXRL 加工中受益的应用范围。X 射线深度光刻生产 PMMA 模具通常被用来提供电铸掩膜版，如图 5-14 所示。在电铸的情况下，DXRL 模具衬底必须提供一个适合电解影响的板衬底。比如，板衬底是一个三层薄膜，Ti/Cu/Ti 或 Ti/Au/Ti，这里，位于下面的钛层提供与硅或玻璃衬底的粘接，上面的钛层提供光刻胶（PMMA）粘接，同时也保护铜或金做的电镀种子层。上面的钛层在 PMMA 显影之后，可以利用 100 : 1 稀释的氢氟酸去除。

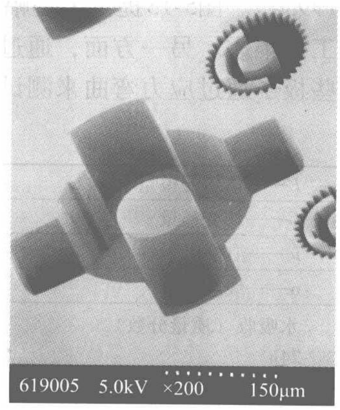


图 5-14　DXRL 工艺加工的 200μm 厚的 PMMA 模具

很多的自然金属和合金可以被电镀，但是仅仅这一性能并不能使它们作为工程、结构材料或在高深宽比模具里允许电镀的材料使用。例如，许多电镀材料要求高温或同 PMMA 模具发生分解或化学发应的电解，但是在使用许多电镀材料做微电铸中，主要的障碍在于内部的应力。电淀积应力能够将分层应力分散给临近的 PMMA 模具材料，并最终导致淀积自身的粘结失败。要达到几何和工艺控制就必须保证最小化淀积的压力满足可接受的标准。一个获得内电淀积应力的局部测量的集成方法，可以通过图 5-15 所示的图形化的梁结构完成［Guckel 等人，1992］。这个方法采用两端固支梁和具有对侧弯曲敏感的不同梁长度的环梁结构的装置。这种结构通过可视化测定临界梁长度来显示内部应力的级别，这些梁是通过将衬底中位于下面的牺牲层刻蚀掉来释放出来的梁结构。

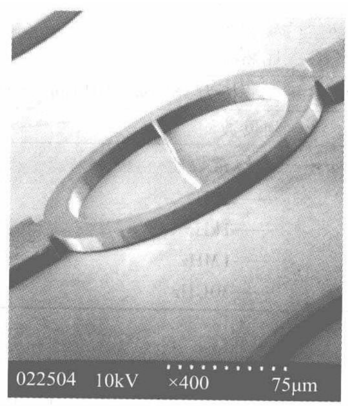


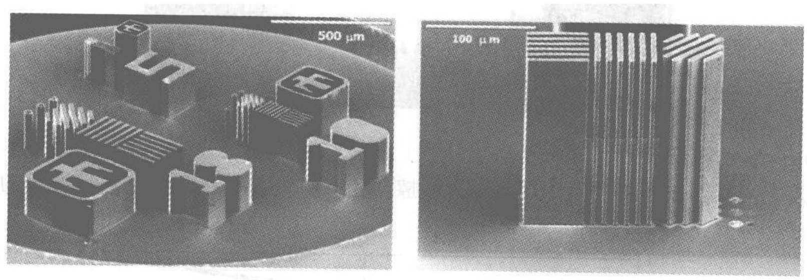
图 5-15　DXPL 工艺加工的和电镀后的用于测量内部张力与机械弯曲关系的镍环。中间的宽 2μm、厚 18μm 的梁在原始状态是直的，在牺牲刻蚀释放后由于内部张力而弯曲。外圈半径和内圈半径分别为 100μm 和 80μm，该结构的机械弯曲表示 0.08% 内部张力

在对电淀积中的应力怎么产生的问题已经进行了相当深入的研究［Marti，1966；Weil，1970；Harsch 等人，1988］，某种电解已经证明非常适合于低应力电铸，其中最著名的是基于氨基酸铵的电铸镀液，它使得复杂的镍电铸成为可能。表 5-5 详细描述了这种电镀液的成分，它用于许多 LIGA电铸，因为用它获得低应力厚电铸相对比较容易和迅速。图 5-16 所示为 PMMA 电解后，电铸镍结构的结果。另外一种对电镀非常方便的材料是铜，这种情况下，表 5-5所示成分也特别适合作高深宽比的电铸。已经观察到，硫酸与铜的比例增加会增加电镀溶液的传导性和深镀能力，这将有利于制作高深宽比的几何结构。由局部电流密度变化导致了电铸的复杂性，也来自对不同尺寸结构的电铸，这是由于电流拥挤现象和受限的电解电导率，加上电淀积表面电解影响质量传输变化，从而引起了局部电流密度的变化［Mehdizadeh 等人，1993］。这些问题可以通过技术，例如脉冲电镀和电解激励，安排包括喷射或喷泉电镀和搅拌单元等得到部分缓解［Andricacos 等

人，1996]。超高深宽比腔可以容易地用高精度电解，如图5-17所示。对于亚纳米长度范围，PMMA电铸模具的复制本质上也是完美的[Hall，2000]。其他的已经用直接LIGA工艺证实的电铸材料包括金、银、铟、铂、铅锡和镍合金等，镍合金又包括镍铁、镍钴、镍锰和镍铁钴等。

表5-5　常用电镀液成分和低应力电镀条件

电　镀　镍		电　镀　铜	
Ni（NH_2SO_3）2·$4H_2O$	440g/L	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	68g/L
镍	80g/L	铜	17g/L
硼酸	48g/L	硫酸	170g/L
湿法剂	0.4%（体积分数）	氯离子	70×10^{-6}
温度	50℃	亮化载体和添加剂	随生产者而定
pH值	3.8~4.0	温度	25℃
电流密度	$50mA/cm^2$	电流密度	$25mA/cm^2$
阳极	钛“篮”里的硫化镍/阳极“罩”	阳极	磷化铜（0.05%）/阳极“罩”



a)　　b)

图　5-16

a）200μm高的电镀镍测试结构　b）5μm宽的镍线状结构

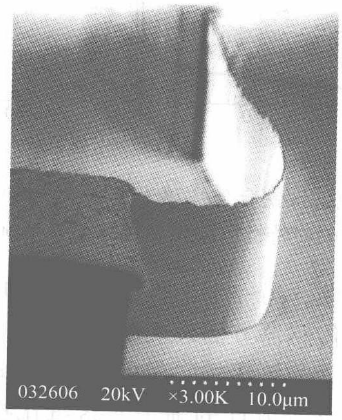


图5-17　由于PMMA应力收缩测试结构而引起的断裂的电镀镍。该结构20μm高，0.12μm宽

电铸铁磁体材料的能力促进了许多磁性器件的实现。例如，镍铁合金 78%（质量分数）镍铁导磁合金（78% Ni/22% Fe）可以电铸到 500μm 厚，如图 5-18 所示。软的（低矫顽）铁磁体材料有接近于零的磁弹性，它的 *B-H* 属性如图 5-19 所示。自从微执行器力从类似的机械压力发展以来，产生在磁场里的力可以被方程式（5-1）所定义：

$$P_M = B^2/(2\mu_0) \quad (5\text{-}1)$$

式中，B 是磁通密度（T），μ_0是自由空间中的磁导率。由于软铁磁体能够供应尽可能大的 B 场强，最近的研究已经证明具有磁饱和通量密度 2.1T 的电镀镍铁钴材料［Osaka 等人，1998］，所以，在 DXRL 工艺中，软磁材料将有巨大的潜力。

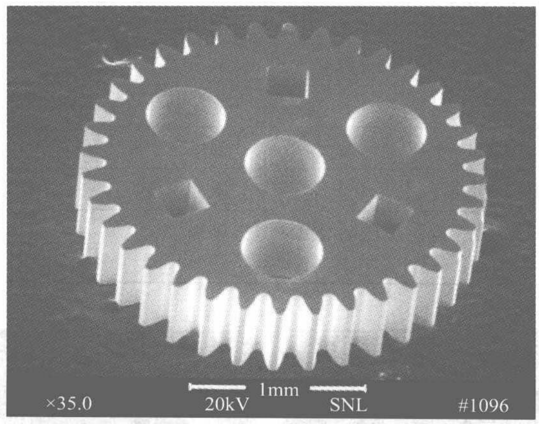


图 5-18　500μm 厚的镍铁合金［78%（质量分数）Ni，22%（质量分数）Fe］微齿轮。加上它具有理想的铁磁效应，所以该材料常用于需要考虑摩擦（由于高硬度和屈服强度）情况下的微机械部件

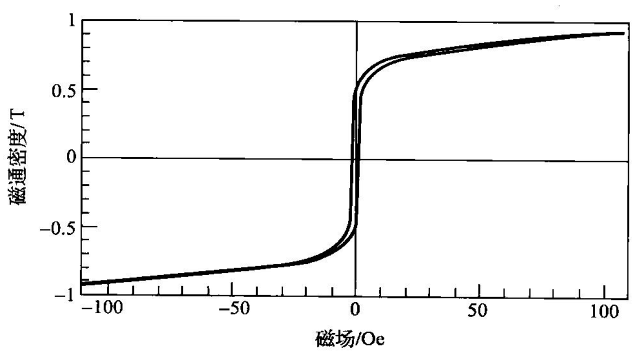


图 5-19　电镀镍铁合金［78%（质量分数）Ni，22%（质量分数）Fe）的 *B-H* 响应特性。起始磁导率接近 4000，磁饱和通量密度为 1T

考虑到电磁铁尺寸大小的问题，另一个用于微观结构的重要磁性材料已经被确定，它利用永久磁体在有效的小型化电磁传感器方面表现出的优势。永久磁体在微执行器应用方面拥有最好的品质，它是基于稀土元素的氧化物，包括钐钴（SmCo）和钕铁硼（NdFeB）系列。这些材料可以直接应用在一个包含等方性的稀土元素氧化物粉与一混合材料（如环氧物混合）的结合形式。对于这些从 6 ~ 10MGOe（$1\text{MGOe} = 100/4\pi \text{kJ/m}^3$）的磁性材料，对于结合的材料，在完全密集的各向异性的形式下达到超过 40MGOe，这些磁性材料的特性是其最

大能量乘以变化。与稀土氧化物永久磁铁（REPM）结合的材料已经证实可以从DXRL PMMA模具得到结合的REPM直接制模［Christenson等人，1999a］。这使得按特征尺寸是5μm、误差是1μm的要求批量生产大量等截面的REPM结构成为可能。

图5-20所示为一个永磁铁结合物的例子，采用的工艺如图5-21所示。当处于低粘度状态时，通过对一个衬底和DXRL PMMA模子来碾压一个没有磁化的REPM粉和环氧物的混合物。在接近10ksi的压力下固化后，具有压制的合成物的衬底变得平整。永久磁体的整个衬底处在一个至少35kOe的需要磁化方向的磁场里，接着这个磁体通过溶解PMMA和刻蚀一个位于下方的金属层从衬底释放出来。用一个光刻胶（基于环氧的SU-8）和Sm_2Co_{17}粒子薄膜的混合形式的有关结果，使用直接的UV光刻形成有2.8MGOe密度的永久磁铁的图形［Dutoit等人，1999］。

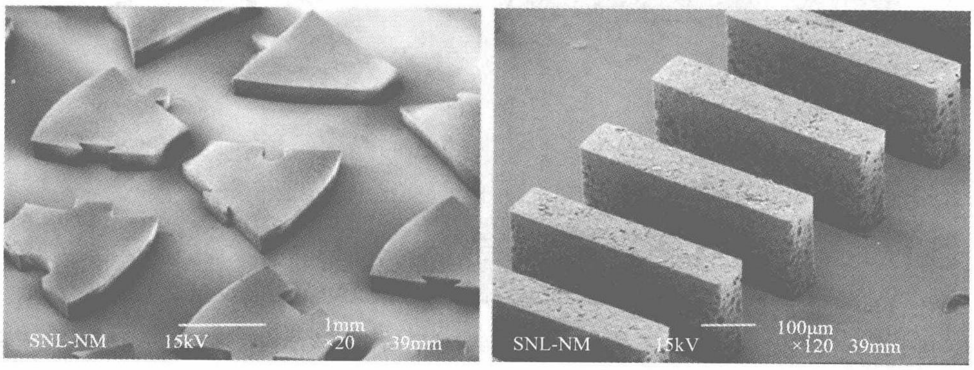


图5-20 用DXRL工艺制作的PMMA模具再加工的$Nd_2Fe_{14}B$永久磁铁的扫描电子显微镜照片。粉末粒子直径为1~5μm，粘合剂为二氯甲烷树脂。由于是磁结构，所以电子的磁扰动会引起微小的变形。用此工艺得到了能量高达9MGOe的产品

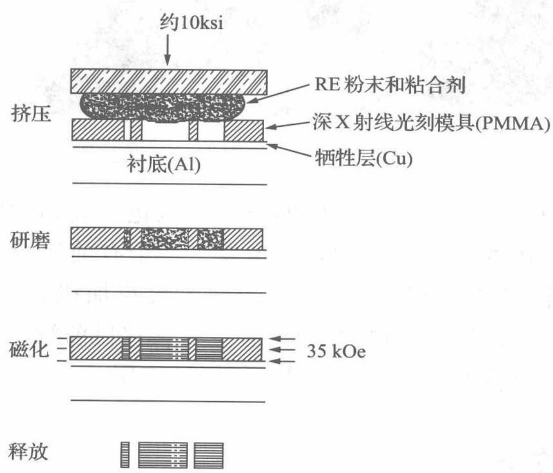


图5-21 基于深X射线光刻REPM的制作流程

具有较大产能的REPM结构的加工需要高温工艺，这对PMMA不是非常合适，由此要测试一个介于中间的制模方法。直接把氧化铝浆向PMMA模具上浇铸，通过细心的烘烤工

序已经产出具有最小变形（<2μm）复制的几何体［Garino 等人，1998］。图 5-22 所示为玻璃和氧化铝的合成物结构。其他的陶瓷材料也通过这种技术得到证实，包括铁酸盐和 PZT［Ritzhaput-Kleissl 等人，1996；Pioter 等人，1997］。得到的氧化铝模具可以和粉状金属被用来执行高温工艺。各向异性的 REPM 粉加工的复杂性，促使了一种新方法的发展，这种方法不会涉及到粉体［Christenson 等人，1996b］。在一项类似于热轧花的技术中，用作 REPM 材料的许多各向异性的厚板被放置在氧化铝模具正上方，这些厚板用铜的释放层装饰。通过真空加热加压，在 700℃、2000psi 下，可以实现压缩 22%（质量分数）的 $Nd_2Fe_{14}B$ 材料的冲模应力率，由此可以进行氧化铝的制模。这种方法已经在亚毫米永久磁铁形状下获得最大能量是 23MGOe 产品，见图 5-23。

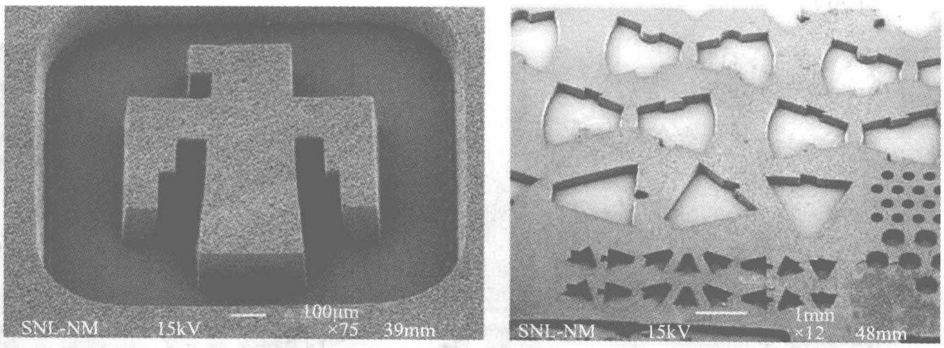


图 5-22　基于深 X 射线光刻 PMMA 模具制作的氧化铝/玻璃结构，该结构将用于进一步的高温模具工艺

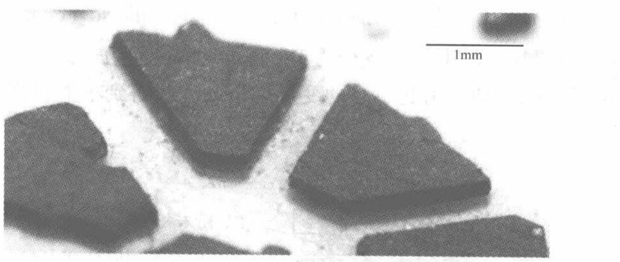


图 5-23　基于深 X 射线光刻 PMMA 模具制作的氧化铝模具热锻制作的 $Nd_2Fe_{14}B$ 永久磁铁测试块

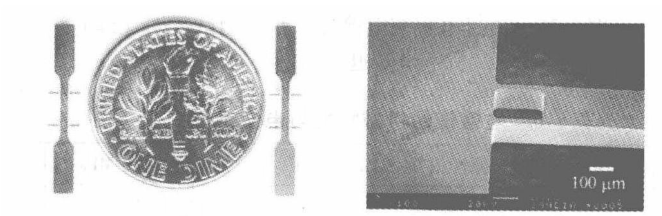
进一步被探究的微制模技术涉及到从玻璃浇铸和压花到火焰喷射的方法［Christenson, 1998a］。从显著加宽可利用的材料衬底的观点出发，一个有前途的批量微加工技术是利用 DXRL 为电火花加工机床形成电极图案。批量的微电火花加机器的方法［Takahara 等人，1999］，即采用一排组件电极对导体材料进行切磨。尽管它目前没有电铸那么精准，但是这后来的技术可以适合需要对特殊材料进行批量微加工的应用。

5.4　材料特性和改进

用于以 DXRL 方式生产出来的组件的材料特性是独一无二的，因为该材料的特性取决于生产过程中所采用的处理参数。因此，需要有一种保持原样的计量学方法来产生反映批量和内衬底变化情况的数据。该方法是在集成电路平板处理中所使用的 drop-in 试验拉拔模入口

方法的基础上形成的。对于超精密高宽比的DXRL所规定的组件，尚无与常规尺寸测量法相当的计量方法。然而现有的各种机械特性测量方法则揭示了MEMS非常敏感的材料特性的不足。后处理方法似乎能够应付这些不足。

就像前边所提到过的那样，应变诊断结构件可以方便地以过程状态（如电镀过程中的电流密度）的函数方式提供就地应力数据。还可以用一种微型扭矩测试仪来测量机械拉伸特性，该测试仪由一个桌面式伺服液压负荷框架组成，通过激光束偏移测量系统来测量[Christenson等人，1998b]。该系统和一般的DXRL结构尺寸相兼容，并且可以应用于如图5-24所示的几何尺寸的张力样本。该样本的标准尺长度规格约为3000μm；横断面被定义为宽，约为762μm；电极淀积层厚度被定义为高，约为50μm到1mm。用激光束偏移测量系统测量得到的两对突出的光标柱的距离来作为标准尺的长度。为了确保这些标识不会明显地干扰测量系统且不会发生旋转，用一对25μm宽的圆材将标识固定在标准尺部分。可将样本形状作为任意掩膜版精确度的drop-in测试结构件，容许对所有处理过的衬底进行张力特性测量。

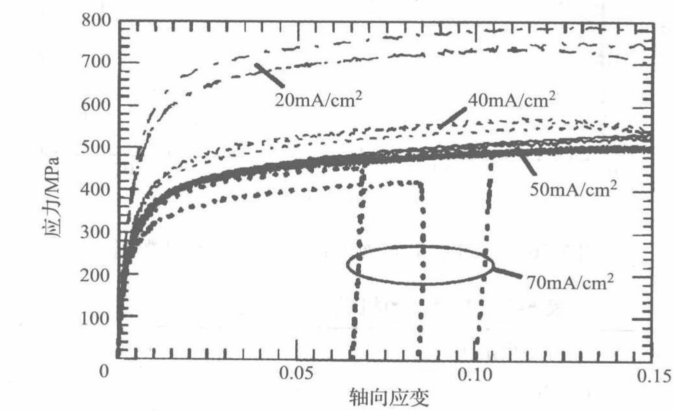


a)　　b)

图　5-24

a）基于深X射线光刻制作的金属拉伸样品　b）带激光位移测试标签的放大图

张力测试过程有助于建立机械特性数据库，从中得到许多特别有用的信息，包括对印版电流密度的敏感度和温度循环效果等。图5-25和表5-6中列出了镍的有关数据，图5-26和表5-7中列出了铜的有关数据。就像前边所提到的一样，实验发现镍-铁合金具有非常强的张力[Safranek，1986]。图5-27所示为室温条件下、pH值为4.8时，从硫酸盐/柠檬酸盐浴中淀积得到的78/22镍-铁合金的张力数据。其他电镀合金像镍-铁合金一样都具有很高的屈服强度，这表明这些材料都很适于制造弹簧。



a)

图5-25　通过电解液电镀镍的张力测试数据

a）电流密度

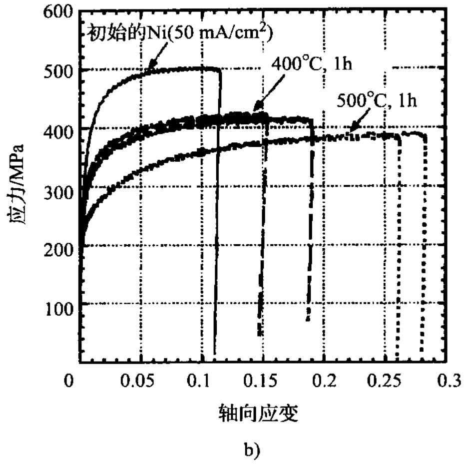


图 5-25 通过电解液电镀镍的张力测试数据（续）
b）退火时间

表 5-6 电镀镍的机械特性与电流密度的依存性

电流密度（mA/cm²）{试件标号}	弹性模量/GPa	0.2%毛坯应力/MPa	最大应力/MPa
20 {3}	156 ±9	441 ±27	758 ±28
40 {3}	155 ±11	305 ±12	562 ±9
50 {3}	160 ±20	277 ±8	521 ±19
70 {4}	131 ±13	275 ±18	460 ±31

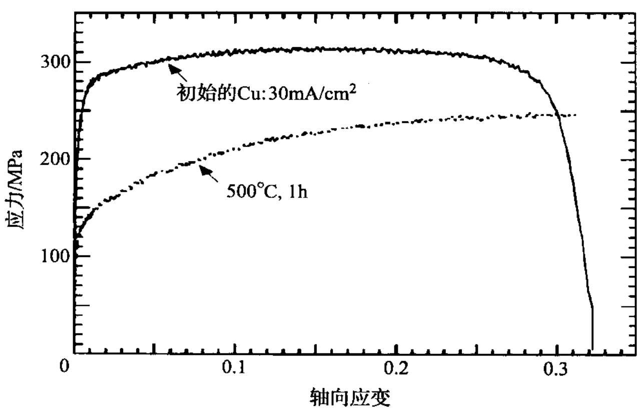


图 5-26 通过铜电解液电镀铜的张力测试数据

表 5-7 电镀铜的机械特性（见图 5-24）

退火条件	弹性模量/GPa	0.2%毛坯应力/MPa	最大应力/MPa
砷淀积@30mA/cm²	110 ±10	239 ±5	377 ±5
500℃，1h 退火	76 ±10	122 ±5	327 ±5

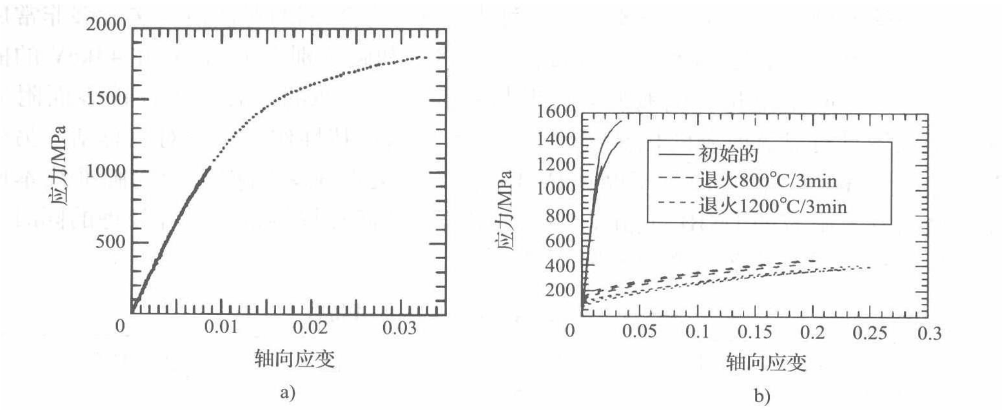


图 5-27　通过硫酸盐电解液电镀 78/22 镍-铁合金的张力测试数据

a）淀积　b）温度影响

然而，从淀积物交叉部分的微观图和粒子定向分布的分析中，可以明显看出电铸淀积物机械特性的复杂性。例如，对于直流镍淀积物，我们发现最初的淀积物具有精致的粒子结构，然后演化成粗糙的晶体状的粒子结构，其排列方向平行于淀积方向。图 5-28 所示为这种结构的例子。曲折形数据相应地揭示了整个电镀结构中的各向异性和不同的弹性和刚性特征［Buchheit 等人，1998］。通过对电子反向散射衍射（EBSD）微纹理测试结果的进一步分析，显示了电镀镍晶体纹理所表现出来的就地间隙的变化［Buchheit 等人，2002］。形态变化的另外一个结果就是沿着整个淀积物厚度方向的内部张力梯度，通常伴随着压缩淀积［Harsch 等人，1988］。可通过很多方法来解决这一不均匀性问题，包括使用脉冲电镀和添加化学添加剂。

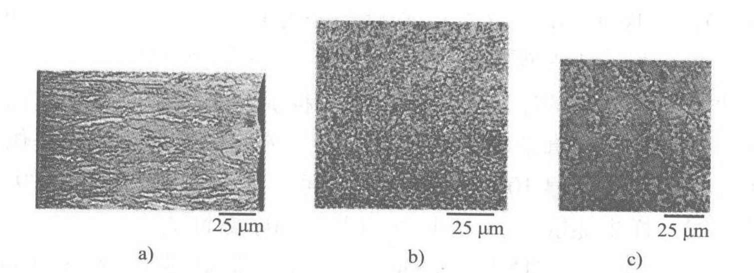


图　5-28

a）在蒸镀铜基板上电镀镍的冶金断面图　b）成核表面　c）上部表面

Boyce 在 X 射线制模而成的具有 26μm × 260μm 横切面尺寸样本的背景下，对电铸镍进行了疲劳分析［Boyce，2003］。测得的疲劳极限为临界抗拉强度的 35% ~40%，这一结果与在散粒镍中测得的结果相似。

由于利用基于 DXRL 处理技术生产的比例微结构包含一些大表面积体积比的成分，因此该微结构的表面特性将显著影响，甚至决定其机械动力学特性。极限情况下，当许多金属成分表面互相接触一段时间后就会产生静电摩擦，从而阻止了机械运行。为了克服这些表面敏感性和材料最基本的限制条件，就必须寻找能够改善现有电镀材料摩擦力和磨损状况的表面处理工艺。对于这一处理工艺的要求，最重要的是不显著改变尺寸误差，同时也不能带来额

外的粘附或脱落问题。考虑到这一要求，一种先前用于铁和钢的对偶植入法能够非常成功地应用于钛和碳［Myers 等人，1997］。该过程包括将钛和碳分别在 180keV 和 45keV 的能量级上加上 2（10）^{17}/cm^{2}的剂量。电镀镍的效果与铁和钢是类似的，表现为在镍表面附近所形成的无定形区域具有显著改善的机械特性。表 5-8 对这些特性作了一个对比总结。另外，如图 5-29 所示，该移植表面也改善了摩擦特性。同时需要明确表明植入物的瞄准线本质，以便于使衬底与其上附着的 DXRL 成分能够密切结合，从而在提供批量晶片处理的同时，能够在整个拓扑结构上产生几乎相等的剂量。

表 5-8 注入电镀镍的表面机械特性

	砷淀积镍	钛-碳注入
E（弹性模量）/GPa	230	400
H（硬度）/GPa	6.3	13.6
σ_s（屈服强度）	1.4	4.8

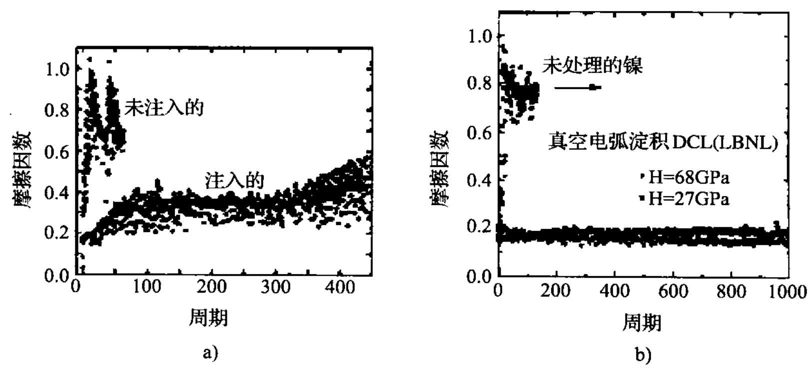


图 5-29 电镀镍的摩擦因数。数据是在实验室环境由温度 44℃、半径 1.6mm 钢球单边加 9gf 得到
a）与 Ti/C 处理后的比较 b）与类金刚石膜处理后的比较

利用金刚石状结构排列的碳涂层开发出了另一种提高类似于电镀金属的摩擦力状况的方法。实验结果表明，通过脉冲真空电弧处理而形成的碳淀积层具有能够提供部分等角淀积的优势。这些淀积在镍上的镀层厚 100～200nm，硬度超过 30GPa。如图 5-29 所示的实验结果表明，所得到的涂层同样也能够改善 Ti/C 移植芯片的摩擦性能。

通过对应用 Bekaert 先进涂层技术而得到的金刚石状结构排列的毫微化合物材料（Dylyn），使用晶片规模的加强型等离子化学气相淀积（PECVD）技术可对 X 射线光刻制模而成的电铸镍进行进一步的表面强化处理［Prasad 等人，2002］。这些电镀层由金刚石状结构排列的 C：H 网络结构和 Si：O 网络结构组成，对于镍衬底成分具有很强的附着性，并且对于用电子散射衍射（EBSD）技术发现的发生于纯镍中的磨损引起的表面变形具有很好的保护作用［Prasad 等人，2003］。

5.5 平坦化

对于基于 DXRL 工艺生产的成分所进行的亚微粒内误差的论证结果表明，对于外误差同样有厚度控制的要求。通过熔体成分、搅拌和脉冲电流技术，可对电铸过程中的分层有帮

助。将几百微米厚的电镀淀积物控制在几微米的误差范围内是不切实际的，因为成分的几何尺寸是各不相同的。在这种情况下就需要作出一些让步，一种替代方法是在光刻胶印模顶部形成电镀淀积物，然后将塑料/金属几何阵列抛光到所需的厚度。

事实证明，一种曾经提及的毫微研磨法，即金刚石研磨过程抛光技术，对于加工这些材料非常合适［Christenson 和 Guckel，1995b；Gatzen 等人，1996］。包括快速切削和研磨在内的机械操作都会对微电铸部件产生可观的冲击负荷和切应力。另一方面，标准的研磨过程，包括将氧化铝在玻璃板上研磨成浆状，能够有选择地去除较软的 PMMA 材料，从而使金属基体更易于发生边缘缺失的变形。旋转摩擦也会产生圆形金属表面。在毫微研磨法中，通过调节面板或金属环将金刚石浆嵌入复合软金属面板上。于是该固定的金刚石面用精确的真空固定在基地上，作为研磨轮来切割金属/PMMA 复合层。正确使用金刚石切割环可将金属平面的平直度误差保持在直径为 15in 的条件下为 0.0001in，因此 4in 范围内的研磨表面厚度可达 1μm。图 5-30 所示为铜部件的测试结果。几乎所有的材料都可以用这种技术进行处理。而这些结果也是精确联合进行多层处理的先决条件。

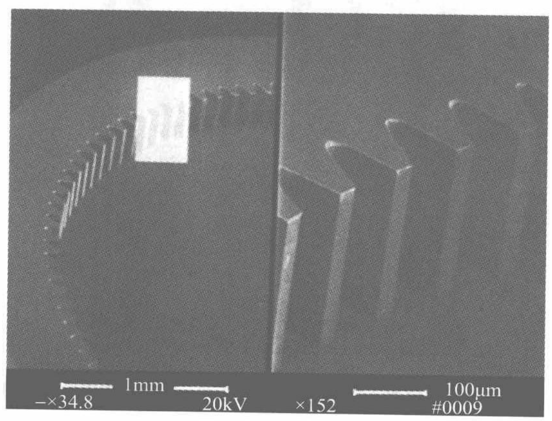


图 5-30　通过金刚石纳米研磨工艺平坦化的铜内齿轮

5.6　突角和凹角的几何形状

可以灵活应用与 SR 光束相关的 X 射线掩膜/衬底取向，因为高校准光束和没有外部入射余角的反射，很大程度上增强了结构可能性［Feiertag 等人，1997c］。第一个简单的结果是图 5-31 所示的棱镜角曝光。这种情况下，掩膜版和衬底都被设定了方向角度，这个角度与 SR 光束和扫描通过的 X 射线掩膜版面积有关系。X 射线掩膜版对比度变成一个潜在的问题，在吸收层定义的边界，这里有一个相对的斜坡存在横跨，定义为吸收层厚度的外包长度。因此为了满足严格的应用，X 射线掩膜吸收层会需要按要求的结构角度形成图案。然而，一个减少的掩膜版对比度在有意地产生几何突起的时候变得有用，如图 5-32 所示［Guckel，1996b］。PMMA 的侧面是通过在 X 射线掩膜版吸收层区域里的粒子曝光产生的。对于临近的曝光区域，用一个相对很高的传输剂量，侧壁轮廓本质上不变。一个抛物线状侧壁附近的转变发生在低剂量的深层区域，那里扩散传播限制显影开始起作用。

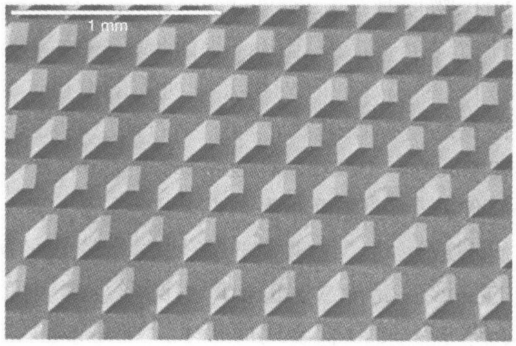


图 5-31 DXRL 经 45°倾斜曝光 PMMA 后电镀得到的铜结构。铜结构高度为 200μm

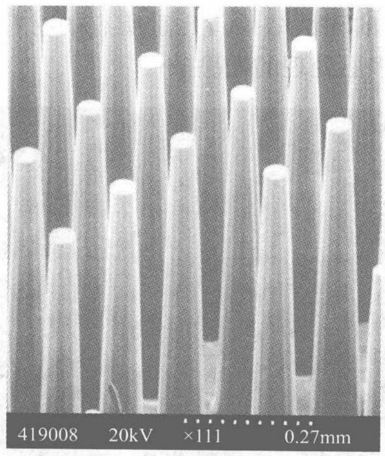


图 5-32 用高能量 NSLS 光源曝光得到的带尖的 PMMA 测试结构。PMMA 厚度为 1.5mm

高能量 X 射线超深度曝光产生了极端厚度的光刻胶曝光和结构 [Siddons 等人，1997]。图 5-33 所示为 NSLS 的结果，结果显示了超过 3mm 厚的结构。这一厚度还在进一步延伸，利用 35keV 的 X 射线可以达到 110mm 深的光刻结果 [Siddons 等人，1994]。

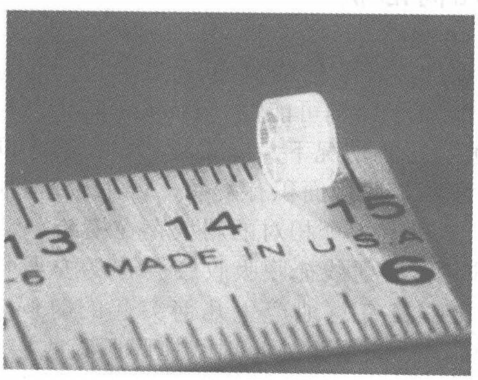


图 5-33 用低对比度的掩膜版和 NSLS 光源曝光得到的 3mm 厚的 PMMA 齿轮

在两个方向的延伸的有角度曝光可以减少凹角图案。尤其在 X 射线源相对 X 射线掩膜版与衬底合成物成 45°角曝光时，形成了图 5-34 所示的 PMMA 结构。在这种类型的工艺中，光刻胶曝光范围变得很严格，因为从顶到底的 X 射线剂量变得很大。

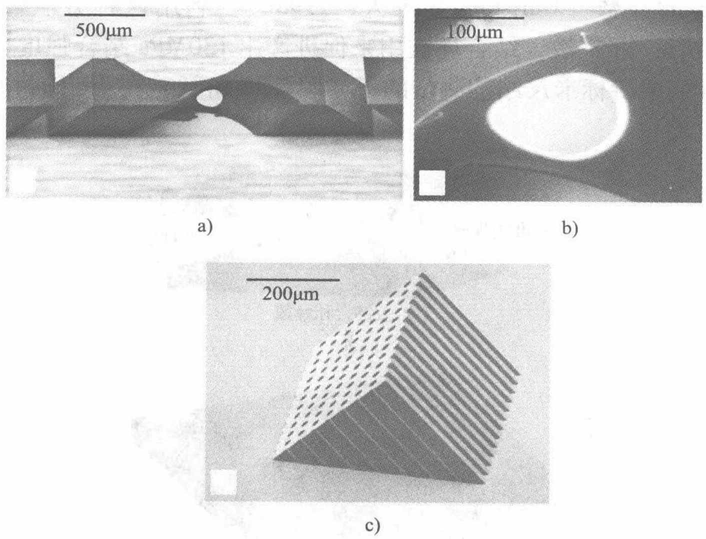


图　5-34
a） ±45°两次交叉曝光得到的 PMMA 圆孔结构　b）圆孔结构放大图　c）带透空的 45°棱镜形状

5.7　多层 DXRL 工艺

利用多层掩膜版来形成多层分步的棱柱结构使得类似于流体管道、堆叠的齿轮、带轴的齿轮的集成封装结构成为可能。已经探究了许多途径来获得多层 DXRL 工艺。直接电镀已被证明是一种可行的方法，图 5-35 所示为它的结果［Massoud-Ansari 等人，1996］。在该工艺中，首先是第一层金属的平坦化，其次将第二层的 PMMA 与第一层金属键合形成合成的金属/PMMA 层，用对准的 X 射线掩膜版进行 X 射线曝光、显影、电铸，最后是平整化。后续的层结构不能悬于先前结构之上。

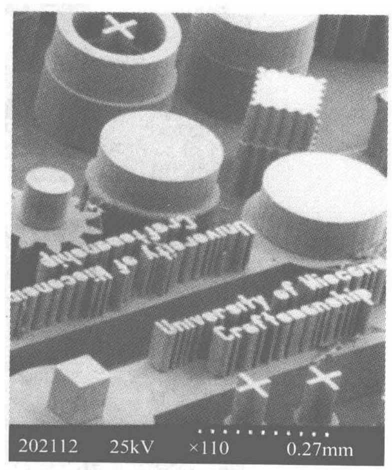


图 5-35　直接电镀得到的 DXRL 形成的两层镍测试结构

另一个多层工艺采用批量扩散压焊和释放工艺［Christenson 和 Schmale，1999c］。图 5-36 中代表性地表示了加工工序。两个装饰了 DXRL 图案、电铸层，并去除了 PMMA 的平整衬底面对面排在一起，且上面有与互补的并排结构相压配合的定位钉。这两个衬底在真空热压下结合，在一个衬底上的牺牲层被完全刻蚀直到留下一层与其他结合。

图5-37所示为一块测试掩膜图案的结果。这个工艺与任意交叠的结构是一致的，并且可以被无限地重复。必须仔细地关注温度周期，因为它会潜在地降低很多力学性能。由于这个原因，适合批量测量高深宽比结构的剪切结合力的毫刻度的机械转矩检测器，已经被用来优化扩散压焊的参数［Christenson 等人，1998c］。利用这种方法，用电镀镍在温度450℃、压力7hsi持续4h扩散，结合环被用来促进产出130MPa结合强度，适合于应用。排列的精度是通过排列的游标卡尺结构测量的，如图5-38所示，在4in的衬底上的对准误差小于1μm。

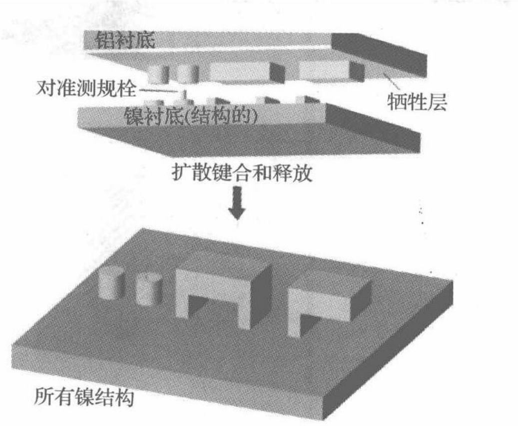


图5-36 用于DXRL的多层制造圆片规模的批量扩散键合工艺流程。该流程可直接重复，以实现进一步集成

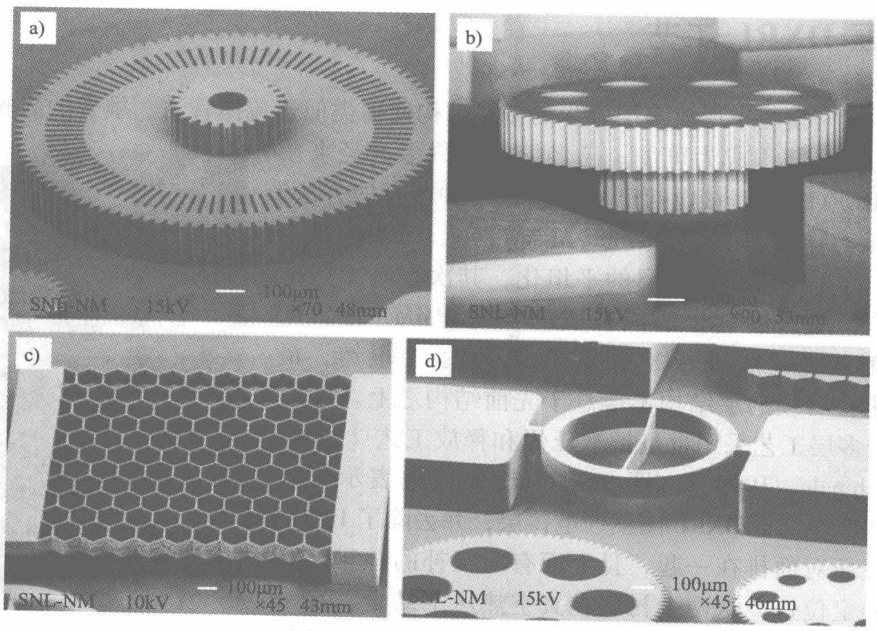


图5-37 各种基于DXRL的两层圆片规模的扩散键合工艺的镍结构
a）大齿轮上的小齿轮 b）小齿轮上的大齿轮 c）蜂窝结构的悬臂梁 d）张应力测量结构

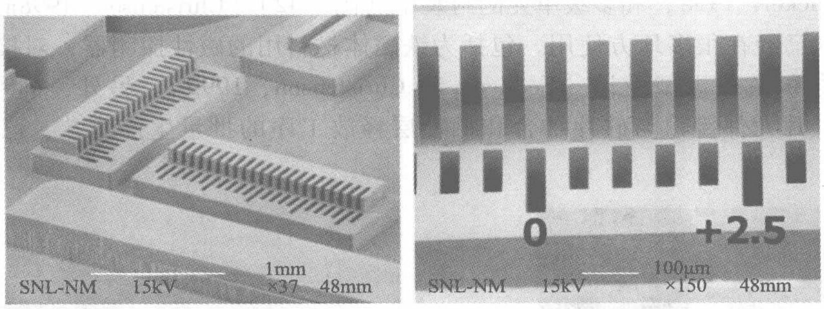


图5-38　两层扩散键合对准工艺的游标卡尺，
其对准精度小于1μm。每一游标卡尺标识指示0.5μm的对准误差

可以看出，局部光降解是在不使用溶剂或粘接剂的情况下，产生多层PMMA组件的方便途径［Henzi等人，2003］。这个工艺在表面的吸收波长是240nmUV光，利用UV感应面和PMMA的主链断开，使得在这层与低温连接的PMMA结构中的玻璃化转变温度降低。通过波长240nm、10~20J/cm²的照射剂量，把PMMA玻璃化转变温度降低到40℃。

5.8　牺牲层与组装

在上一节，多层加工策略的目的是充分地减轻组装的负担。然而，许多器件仍然需要多种形式的微组装。对组装信任的原因在于这些类型组件的高深宽比特性。保持组件之间的误差不大于1μm，在如此高深宽比的情况下，利用封装使得偏差在1μm或更小，这样两个独立加工的组件通过封装可以实现一个可接受的精确匹配。图5-39是一幅结合结果的图片。这种微封装工序通过牺牲层的刻蚀实现了组件的释放，这种刻蚀也可以被用来释放图5-40所示的部分。DXRL加工结构的微封装已经通过堆叠扩展到更精细的结构（图5-41）

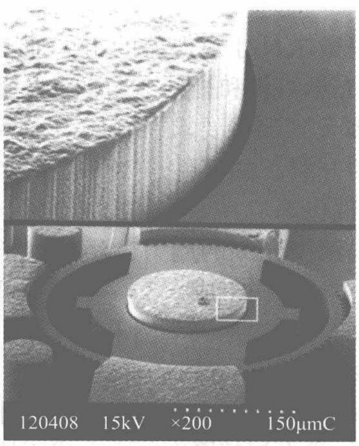


图5-39　在镍轴上装配镍齿轮及放大10倍图显示120μm厚的结构有1μm的装配间隙

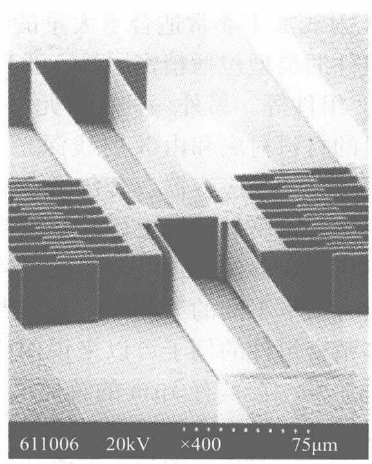


图5-40　部分释放的镍静电叉指结构

[Fischer 和 Guckel，1998] 和多级单元的封装中（图 5-42）[Christenson，1998a]。独立的微元件封装技术已经在很多地方使用，包括为铁磁体材料用的磁性探测器，对接某种几何的液体表面张力和平行机械设计 [Feddema 和 Christenson，1999]。另外，硅片传输方案，例如结合了硅片元件传输与硅片结合和牺牲层释放工序的批量生产工艺，已经有了更多的需求。

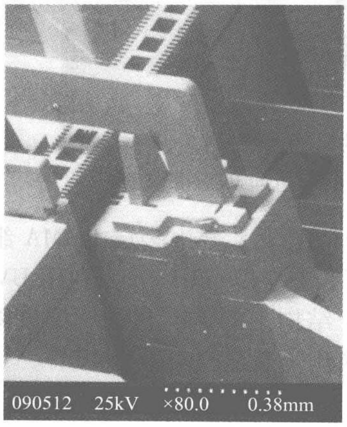


图 5-41 高度超过 1mm 的五层叠加式工艺制作的 78/22 镍铁合金线性驱动器机构

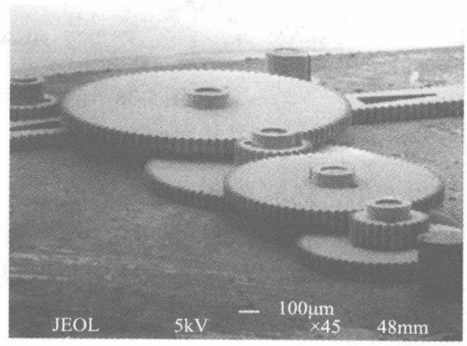


图 5-42 装配好的两层 78/22 镍铁合金制作的齿轮机构。铝基版上用常规采用的压式钢针，以便于齿轮的安装

5.9 应用实例

受益于基于 X 射线加工的两个常规的应用类别，包括精密组件和微执行器或声音控制设备。

实例 1：精密组件

基于 X 射线加工非常适合于大量的要求微米或亚微米尺寸及误差的组件加工。在这个分类中，组件的类型包括精密屏幕、滤光器、管口、光学组件和排列结构，以及微型连接器和弹簧、RF 组件等。另外一种精密元件的连接分类涉及到那些要求在高压力下持续不变的操作，那里的材料衬底和由 X 射线深光刻成形提供的升级了的部件尺度都是适当的。这种组件包括微型化的反应容器、套色版专栏、定制的插件包等。

一个附加的精密微结构组件的新分类通过 X 射线深度光刻的能力已经扩大了，用于众多方向印刷压出成形的二维结构。这种类别由独特的布局结构组成，不存在其他可选择的加工方法。具有根本不同的工程作用和相当独特的性能的器件就是一个例子。

有许多精密组件的例子可以来说明应用的不同差异。第一个例子（图 5-43）展现了一个螺旋状的弹簧，它具有 3μm 的特征尺寸和 0.15N/m 的侧面弹性常数。这种组件要求高难度的非传统加工。因为这种悬臂弹簧在其弯曲方向上的弹力与其厚度的立方成正比。在相对大的几何结构下，形成精密特征图案的能力能提供精确尺度的齿轮（图 5-44）。例如，在复杂几何的任何压力角情况下，任意齿轮齿形都是可能的。这些组件已经被应用到微型精密行星齿轮盒结构中（图 5-45）。有文献记载微圆形齿轮系统已经通过多重曝光和排列 DXRL 工

序得以实现，得到的齿轮传动比是18［Hirata等人，1999］。

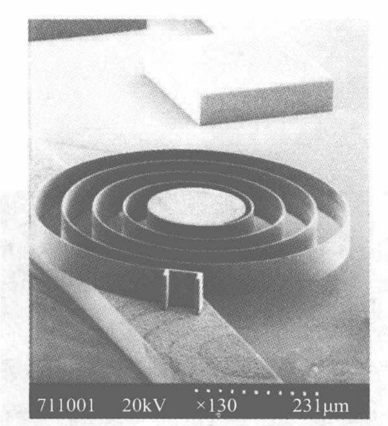


图5-43　宽3μm，高100μm的弹簧片的镍螺旋状弹簧

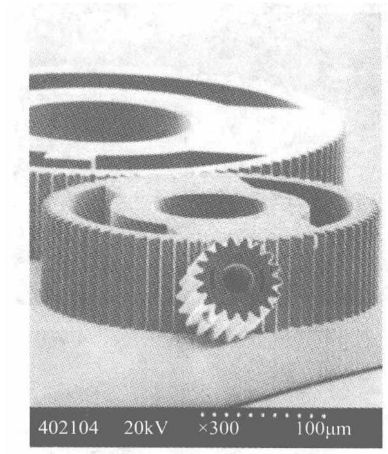


图5-44　带7μm齿轮牙厚度的释放的100μm厚的镍齿轮

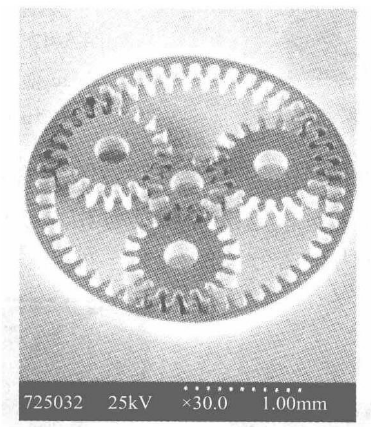


图5-45　North Carolina微电子中心为RMB公司制作的行星镍齿轮

大量的附加零件应用已经集中在格子结构或阵列的孔上。图5-46所示的屏幕是一个典型的例子。相对大的镍组件包括具有小于0.25μm偏差的50μm宽的圆杆，它的厚度是150μm，误差为±1μm。在这里，可重复性是最重要的，基于DXRL工艺提供的光刻尺寸控制尤其适合这种情况。有关的结构在“龙虾眼”X射线天文学中有应用［Peele，1999］。这需要一列正方形的孔在它们的正交侧壁的入射余角处反射X射线光通量。如果每个孔的轴对于球心是放射状的，那么这些反射将直接进入一个中心聚焦区域。X射线光学机构需要的材料是具有性能优点的镍，这种优点取决于对侧壁的表面粗糙度，目标是在应用中只有几个纳米的表面粗糙度。图5-47描述了对一个需要用在光学元件上的类型结构的测试。对于这些结构的侧壁表面粗糙度，典型的是10nm，最低有到7nm的RMS。X射线光刻胶，例如PMMA的热回流会将侧壁的表面粗糙度减小到低于3nm。

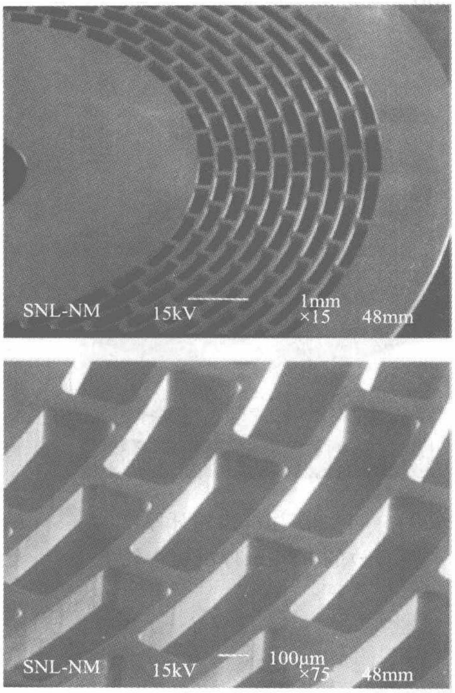


图 5-46 厚度 150μm 的镍精密屏幕部件

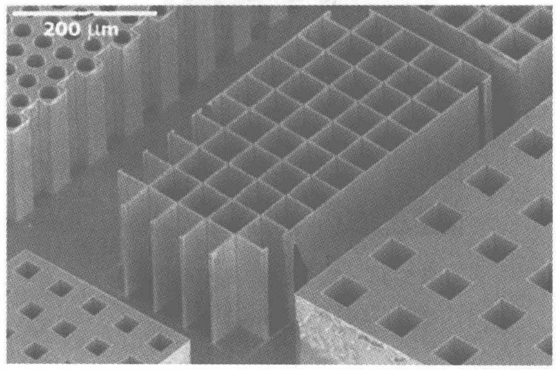


图 5-47 200μm 厚的带 50μm 光阑和 3μm 壁厚的 X 射线测试镍结构。在 1.5μm 厚的外壁出现部分缺陷

对一个网格的补充结构，可以利用基于 X 射线技术很容易地被加工，图 5-48 所示为一个测试结构，这个结构被较大材料面积包围着，具有相对小的间隙。图 5-49 描绘了一种阵列化的间隙结构的中间体，表现为精密分离的柱子阵列。

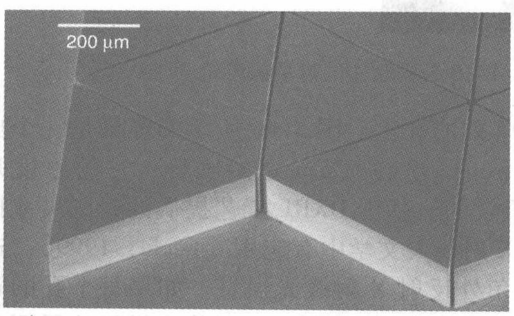


图 5-48 具有 5μm 间隙、150μm 厚的铜三角结构

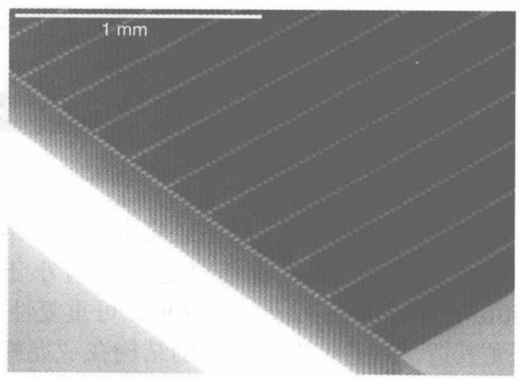


图 5-49 高为 300μm、直径为 30μm、间隔为 33μm 的 PMMA 圆柱阵列

另一种需要阵列化通道的器件类别包括换热器。减小尺寸的换热器，从 100μm 到 1mm，会导致更有效的热交换，因为这样会减少热散发长度。已有人用基于 DXRL 加工方法实现了交叉流动的微热交换器［Harris 等人，2000；Kelly 等人，2001］。方案使用 DXRL 图案双层镍模具插入物（图 5-50a）插入热压好的半边换热器（图 5-50b）［Despa 等人，1999］。然后

两个板面对面地放置并结合，来实现如图5-50c所示的车轮辐射体。在空气压力下降175Pa、散热剂压力下降5kPa的情况下，估计PMMA器件的性能，其散热效率是$6W/cm^2$或$33.3W/cm^3$，这是一个最终增大了传统尺度的装置。

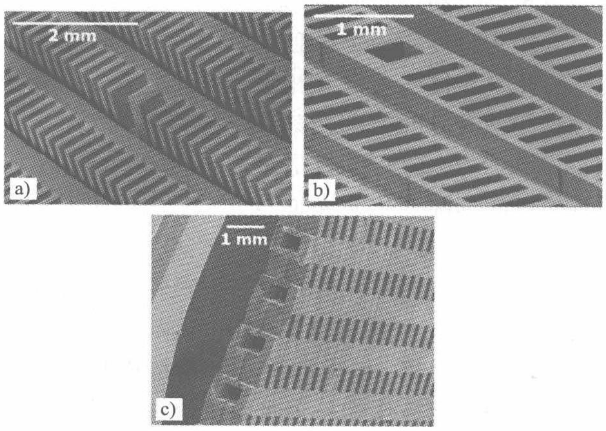


图5-50　由镍模具通过热压和键合两半PMMA部件制作的PMMA微换热器［Harris，2000］
a）微换热器镍模具　b）热压好的半边PMMA换热器　c）安装和键合好的塑料换热器，显示的是冷却沟道的断面图

PMMA作为重要的X射线光刻胶材料，有着优秀的光学性能，所以它能被加工成形并直接用于光学组件。图5-51所示为一个PMMA加工的光纤对准结构和聚焦透镜［Holswade，1999］。两个作支撑的注入口夹住两个组件，这个夹子会在压钉装配后被去除。这个结构把输入和输出光线方向成90°处理。一条光纤里的光通过一个反射编码的表面被集中在一条线里，这个表面能反射信号到接受光纤。

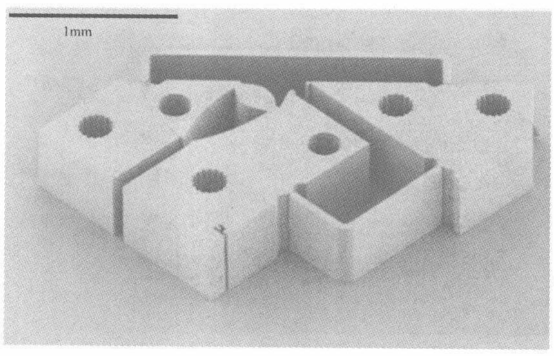


图5-51　PMMA光纤对准结构和500μm厚的聚焦透镜。该结构可以提供微小光斑来光学显示运动表面，该结构由压入200μm直径的针来固定，可以提供光线导入的功能。聚焦透镜有非球面设计，在单模光纤的光波长为632.8nm时，孔径为0.16，中心厚度为200μm

柱状光从一维延伸到近似球体的两表面透镜。这种方法里，两个交叉的平的柱状表面被适当微加工，并同时考虑到穿过一个透镜孔时，聚焦在两个垂直方向。X射线学已经被用在这个方案里，方案里使用X射线深度光刻工艺，借助X射线光敏聚合物，来形成交叉的微透镜系统［Christenson和Sweatt，2001］。另外的材料也可以结合这种方法采用成形的工序，

工序里用最初的光敏聚合物制作了一个中间态金属模具，例如别的聚合物和玻璃的支持成形。图 5-52 描述了这个工艺，用 X 射线同步辐射光垂直地穿过 X 射线掩膜版，与衬底成 45°进行 X 射线光刻胶的曝光。这会呈现高的精度，同时形状任意的透镜表面为正或负。因为只使用一个单独的 X 射线掩膜版，由此曝光的掩膜和衬底并没有相对的移动，所以是在曝光过程相互对齐的精准光刻下制作了两个表面。另外，只要 X 射线掩膜版是平的，就不用考虑掩膜版与衬底的缝隙变化，光轴总能确保到达曝光衬底。

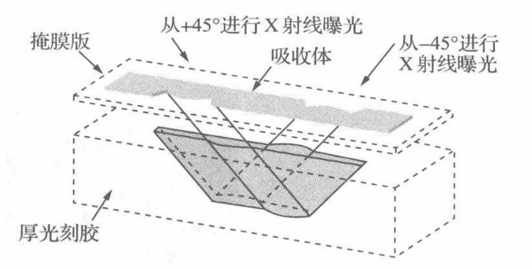


图 5-52　用于形成 X 射线光学的曝光工艺

X 射线掩膜版对比度，在具有适当方位角的中间掩膜版上，通过倾斜的吸收层曝光得以加强。一个获得加强的便利方法是，利用前面的 1μm 金做的 X 射线掩膜版吸收层，例如，在一个角度或几个角度曝光一个 10 ~ 20μm 厚的位于 X 射线掩膜版后的负 X 射线光刻胶。这个背面的光刻胶在特定的曝光角可以被作为一个吸收层电镀模具来产生急剧规范的边沿。随着透镜光轴方向平行于衬底，许多透镜可以被适当安排，来直接形成精准排列的多元件透镜。用同样的工艺，光塞、光棱镜、衍射元件和光纤耦合器等就可以被适当地构造成可以同步加工的单片光学子系统。

图 5-53 所示为一对双面凸透镜元件设计成 1 : 1 聚焦的 X 光学测试结果。这个光学测试的特性表明了这种透镜能够利用一个焦距 300μm、大小 150μm 的透镜孔，把一个 9μm 直径单核模式光纤聚焦到10 ~ 20μm 的点。

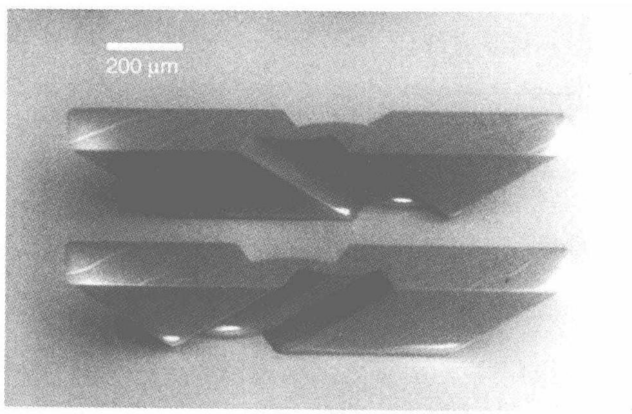


图 5-53　一对双面 X 射线光学凸（正）透镜。PMMA 厚度为 300μm，有效孔径为 150μm

同样用 ±45°X 射线光谱曝光方法，可以加工一个适合光纤的对准结构，如图5-54所示。在端点观察，这个结构由一列 45°窄方孔组成。当一束光纤从结构的终端插入，便获得一微压从而使光纤定向并固定。当这种结构被与连接的光学元件同步加工时，对于一个居中的光纤，光纤中轴将与后序光学组件的光轴保持在同一直线上（图 5-55）。这有助于微光学封装和连接。

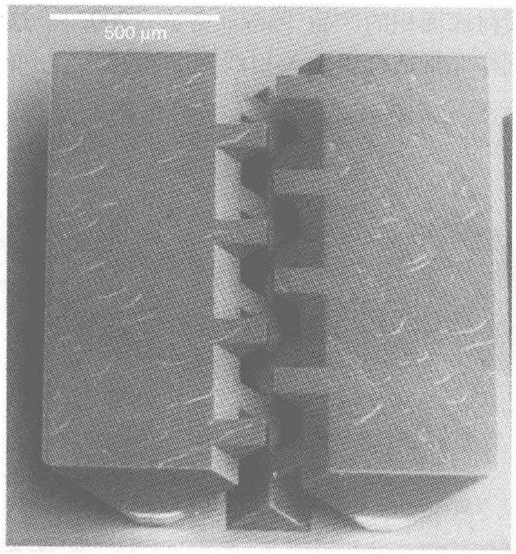


图5-54　用±45°X射线曝光制作的适合直径125μm光纤的PMMA光纤保持器和对准结构

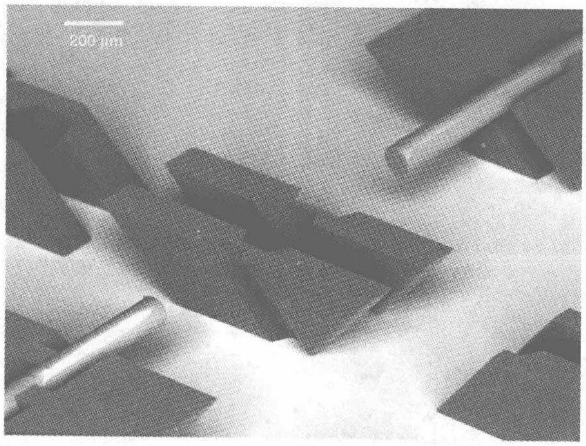
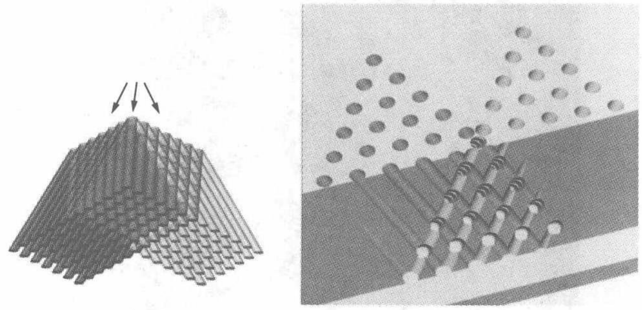


图5-55　插入单模光纤，并与X射线光学透镜对准的光纤保持器。
基板为玻璃，其余材料为300μm的PMMA

进一步延伸的多路X射线曝光方法，在精确加工三维光子带隙结构或光子晶体中非常有用［Feiertag等人，1997d；Cuisin等人，1999，2000，2002；Kiriakidis等人，2000］。这种“三圆柱”光子带隙结构和它的补充“斜孔”光子带隙结构，已经被广泛地用X射线光刻工艺来加工，它们涉及到一个平坦的三角旋转格子突起，考虑到旋转的水平，用35.26°斜角旋转，然而考虑到三次曝光的方位，则用120°旋转这个突起。得到的结果是被称为“Yablonovite”倾斜孔状fcc结构［Yablonovitech等人，1991］。图5-56所示为其基本结构和补充结构。为了形成一个具有完全光子带隙的材料，要求材料具有很高的折射率。由于X射线光刻胶不能满足这个任务，所以必须用其他材料曝光和显影光刻胶制模。例如镍，在红外线区域有很高的折射率。例如用正的光刻胶PMMA就需要一个正的加工工序。倾斜孔结构通过DXRL对PMMA曝光，用铜的电淀积来填充。铜结构（图5-57）被用来为镍的电淀积制模。在从铜镍结构中选择性地刻蚀了铜之后，得到了用镍做的“Yablonovite”结构，如图5-58所示。伴随着大面积X射线扫

描，这种加工方法升级为大衬底面积的产品［sweat 等人，2002］。这种类型的补充结构已经被建议使用较大的带隙，也同样非常适合用于 X 射线深度光刻工艺［toader 等人，2003］。



a) b)

图 5-56

a）YablonoviteX 射线曝光结构 b）Yablonovite fcc 结构

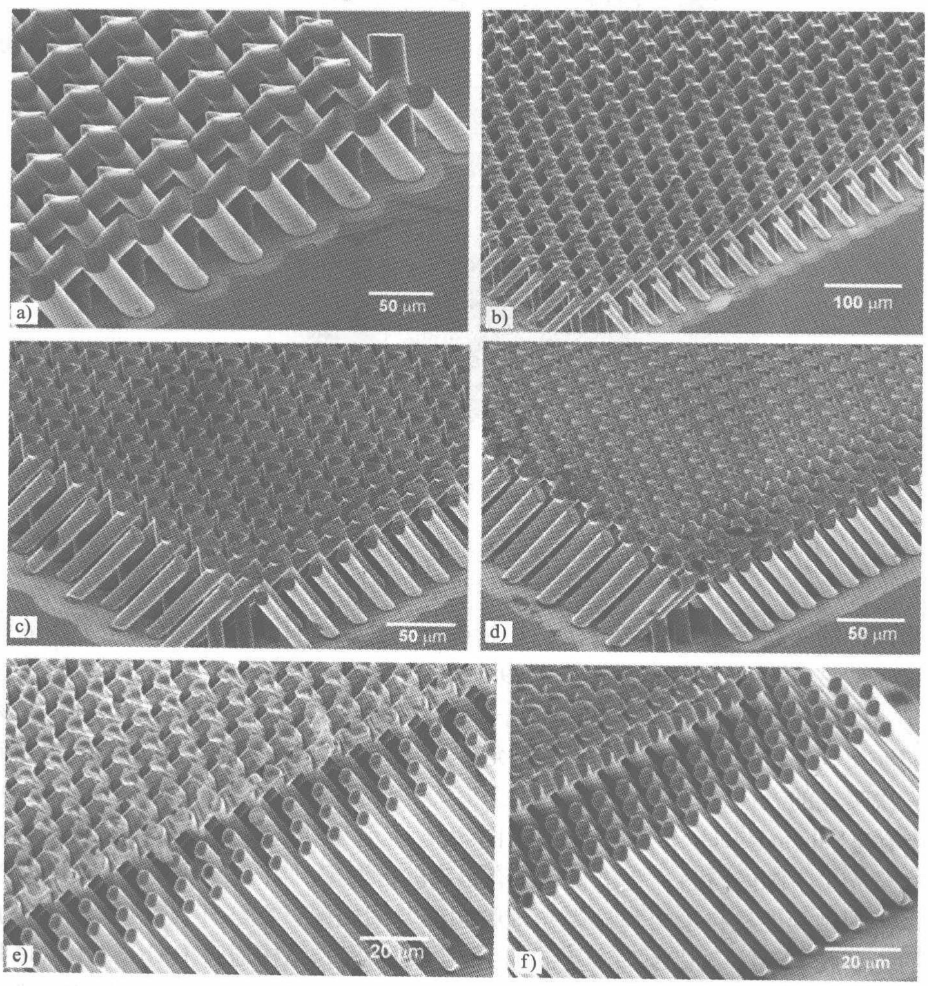


图 5-57 铜的反 Yablonovite 结构。总厚度约为 100μm

a）60μm 间隔的直径 30μm 的圆柱 b）45μm 间隔的直径 15μm 的圆柱 c）30μm 间隔的直径 15μm 的圆柱 d）22. 5μm 间隔的直径 15μm 的圆柱 e）15μm 间隔的直径 6μm 的圆柱 f）12μm 间隔的直径 6μm 的圆柱

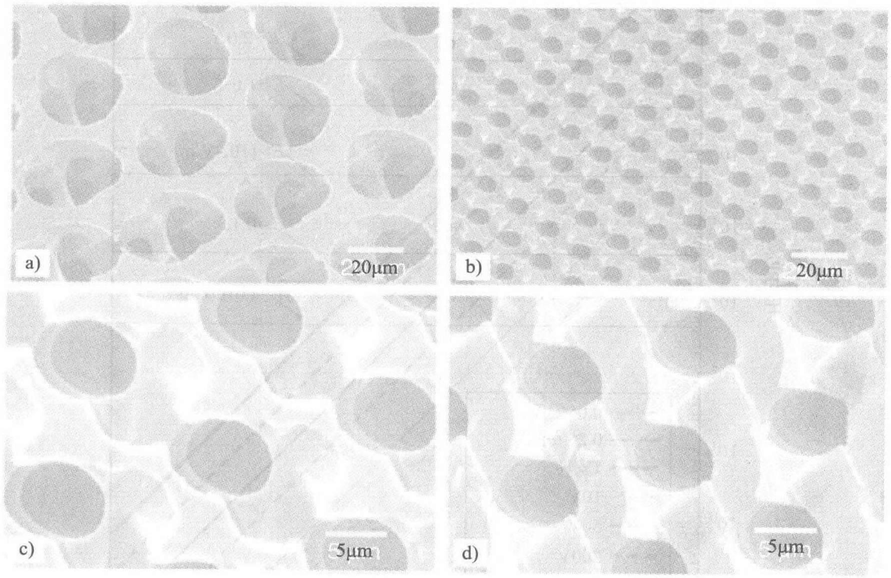


图5-58　从铜中间形式复制的镍 Yablonovite 结构
a）30μm孔　b）10μm孔　c）放大的10μm孔　d）6μm孔

实例2：微执行器

具有利用基于DXRL的微执行器批量加工集成化磁性材料的能力，使得制作低驱动电阻抗的高压微执行器成为可能。无论直线还是旋转的器件，均得益于具有与基于棱镜执行器一致的优点，其在加工体积下产生的力定义为：

$$F_x = \rho_E h(\partial A/\partial x) \tag{5-2}$$

其中，高度为 h，面积 A，面积在 X 方向上与轴向运动相切。对于磁执行器来说，能量密度系数 ρ_E 被限制，由先前描述的磁通量饱和密度 B_{sat} 来决定，而对于一个静电式执行器则是通过静电击穿场强 E_{bkdn} 来决定，

$$\rho_{Em}(\max) = B_{sat}^{2}/(2\mu_o) \tag{5-3}$$

$$\rho_{Ee}(\max) = (1/2)\varepsilon_0 E_{bkdn}^{2} \tag{5-4}$$

式中，μ_o 和 ε_0 分别是真空磁导率和真空介电常数。在驱动电参数方面，ni（安匝）是磁学的，V（伏特）是静电学的，工作体积气隙 d，执行器压力表达式为

$$\rho_{Em} = (1/2)\ \mu_o\ (ni/d)^2 \tag{5-5}$$

$$\rho_{Ee} = (1/2)\ \varepsilon_0\ (V/d)^2 \tag{5-6}$$

在磁学情况下要注意的是：有效的磁回路是假定具有高磁导率或者软铁磁体材料的。图5-59所示为这些关系的曲线，曲线表示了阻抗与压力在不同工作间隙下的折中关系。

线性磁微执行器可以用三个基本的组件加工。被折叠弹簧弯曲部分约束的可动活塞，在磁回路部分运作，而磁回路的作用是支持磁通量到工作气隙间的转化。这两个组件是由软铁磁体材料，比如78/22的镍/铁或78坡莫合金加工而成。第三个组件是线圈感应器，已经通过传统的微型线圈绕组技术来实现，该技术使用被压配在磁回路里的规范的DXRL心轴。

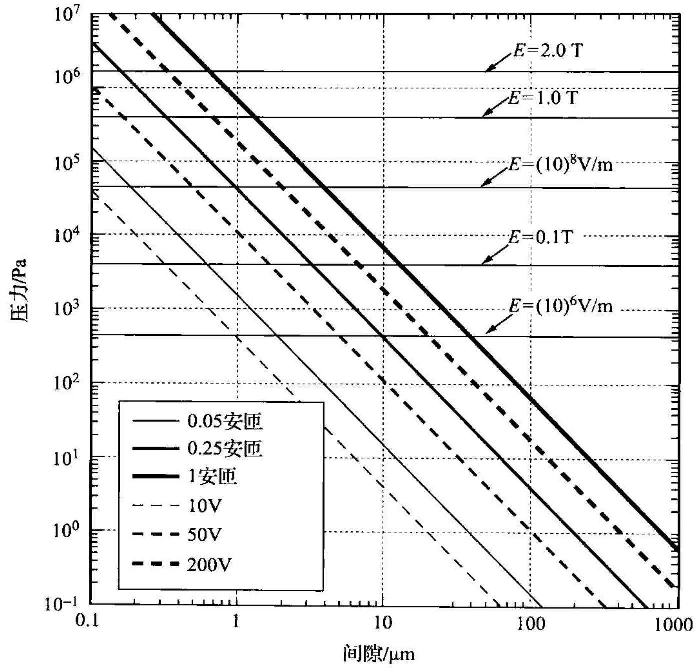


图 5-59 各种驱动下产生的磁和电压力。实线表示磁压力，ni 的单位是安匝；虚线表示电流，如式（5-5）、式（5-6）给出的那样，单位是 V。同时给出了有限的 B 场和 E 场条件下的最大压力

图 5-60 展示了一个典型的可变磁阻（VR）的线性微执行器结构。这种厚 150μm 的微执行器结构的典型特征是有超过 1mN 的力输出，对于 40mA 电流输入的一次运动距离是 450μm，相应的输入功率为 10mW。谐振特性包括一个谐振频率接近几百赫、在输入功率 200μW 时有 200μm 的振幅，在空气中的品质因数接近 200。感应系数变化为 1μH/μm 时，使用对控制微执行器位置敏感的自感应的可能性已经被证实［Guchel 等人，1996c，1998b；Stiers 和 Guckel，1999］。图 5-61 中描绘的器件使用一个传感线圈作为谐振电路的一部分，其谐振频率与表示执行器理想位置的输入频率相比较，从而利用驱动频率与传感频率的差来进行相位监

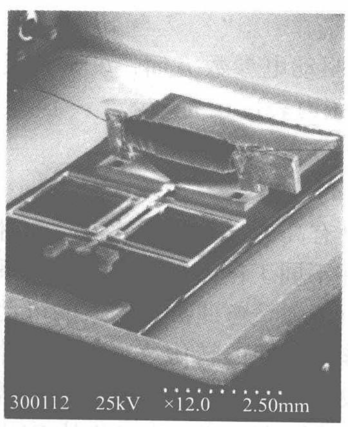


图 5-60 一个封装好的可变磁阻（VR）的线性微执行器

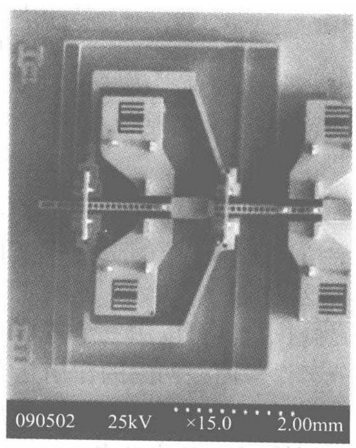


图 5-61 带敏感闭环控制的线性磁微执行器。所有的材料都是 78 坡莫合金

测，产生的有效相位偏移信号会导致一个位移误差。尽管这一设计对于微尺度自感应谐振器的电品质因数有一个明显地减小，但由于是一体化的相位检测设计，因此，可以在约 100ms 的时间里实现 260nm 的位置检测精度。

磁致转动微执行器同样已经通过利用一个类似于线性类型的工艺被加工，不同之处是用转子代替了线性电枢。图5-62所示为一个结合了对硅转子位置敏感的 pn 结光子探测器的磁转动微电动机，这证实了基于 DXRL 的结构很容易在半导体材料与微电子之间进行后加工的能力［Guckel 等人，1993］。在可变磁阻设计中，闭口槽定子用来最小化转矩波动，140μm 直径的转子所获得的转子最大速度是 150000r/min。

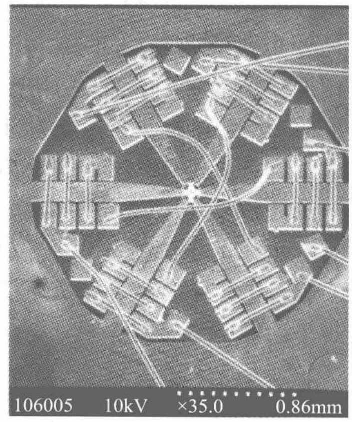


图 5-62　基于 DXRL 工艺、带位置敏感的光电位置探测器的可变磁阻步进微电动机

这种类型的微电动机已经可以连续运行超过 3 个月，超过了 10^{10} 的转动周期，在运行性能上没有表现出什么变化，这对一个径向轴承来说是完全可以接受的。这么低的相对磨耗率，部分原因大概是由于垂直的可变磁阻转子的悬浮（转子比定子小很多的结果），使转子转动脱离了衬底。这种具有一体化的线结合线圈的微执行器效率相当得低，输出的转矩约为 10N · nm。一种用在磁致转动微执行器中更有效的线圈已经被实现，它用传统的绕线式软磁性心轴提供一个大的气隙通量，并得到直径 200μm 的厚转子，这种转子能提供 0. 2N · μm 的转矩［Christenson 等人，1996］。

通过一体化的永磁体，可获得较高效率的磁微执行器。磁性与尺寸大小是无关的，这种特性使永磁体用于微尺寸，比用电磁体更可取。电磁体线圈拥有的磁场性能大小取决于它的线圈，并且受到电流密度的限制，而电流密度限制是由于热和电迁移的限制。利用超导体制作的线圈，具有同样缩放比例的关系，它的出现是由于一个类似临界电流密度的限制。稀土氧化物永磁体的使用特别有吸引力，因为其具有高的磁性、高的消磁阻抗，这使其能够制作几乎任意的深宽比结构。基于 DXRL 加工与基于稀土氧化物永磁体的结合，已经被证实确实可行，图 5-63 所示为一个小型的不带电刷的直流电动机，它具有一个小轮廓，5mm 直径、四杆和辐射状的各向异性结合的 $Nd_2Fe_{14}B$ 转子［Christenson 等人，1999d］。无槽四杆、九槽结构在电压为 2V、电流为 5mA、三相电源下，转速达到 15000r/min，对于 300μm 厚的转子产生的最大转矩接近 10N · μm。这种平坦结构的电动机，很适用于如下任务，如很小的微型硬盘驱动的情况。

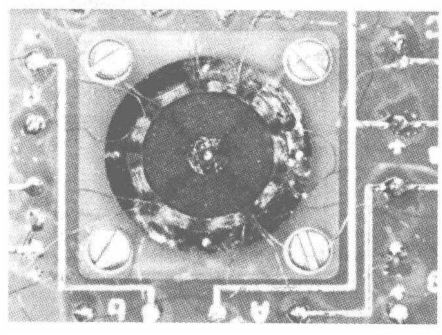


图 5-63　基于 DXRL 工艺形成的 $Nd_2Fe_{14}B$ 磁的带四杆转子、直径为 5mm 的无刷直流电动机。转子安装在直径 320μm 的轴上，该轴与一个 1. 6mm 直径的球轴承连接。外面磁回路由 78 坡莫合金制作，外部直径为 8mm。九个 120 匝线圈是由 DXRL 工艺制作的 PMMA 线圈架完成的

实例 3：微执行器的应用

通过 DXRL 方法加工的线性驱动器已经发现在光学器件里有许多应用。例如，一个分光

计的应用，一个三相磁 VR 线性步进电动机的伸展和压缩一个可调的 IR 滤波器，用于小型化的气体分析仪和多光谱 IR 系统等［Ohnstein 等人，1995，1996］。图 5-64 显示了器件的纵览，它包括基于 DXRL 加工的线栅 IR 滤波器，它是分布式弯曲的一部分，并与一个线性步进电动机的电枢相连。所有的部件都是用电镀 78 坡莫合金加工的。图 5-65 里的 IR 滤波器，有一个从 1mm×1mm～2.5mm×2.5mm 的活动面积，与 IR 焦点平板阵列相当，一个变形的线距产生一个波长从 8～32μm 的取舍点。图5-66描绘了可变滤波器的响应曲线。全部的滤波器位移量是 1.7mm，由一个在 45mA 的驱动电流下提供平均每步 2.4mN 力的步进执行器实现，这对于滤波器的弹簧系数大约在 1mN/mm 的情况是足够的。

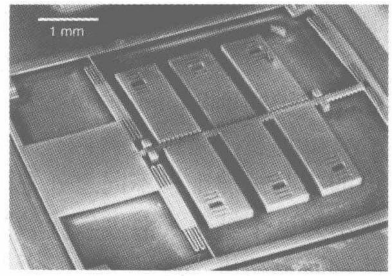
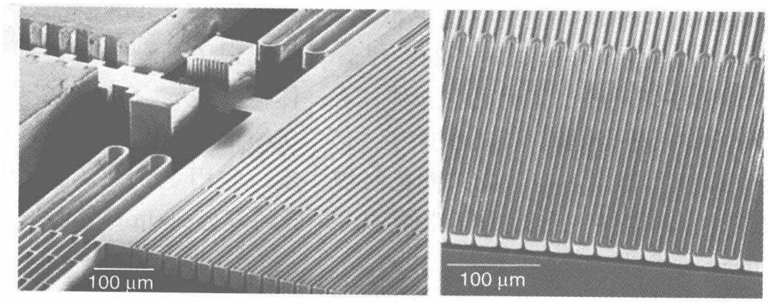


图 5-64 带三相磁 VR 线性步进电动机的可调红外滤波器。在左边的红外滤波器面积为 2.5mm×2.5mm，由一个框架支撑该器件。定子上装有线圈，位于右边［Ohnstein，1996］



a)　　　　b)

图 5-65

a）红外线滤波器联接到线性步进微电动机　b）放大的红外滤波器

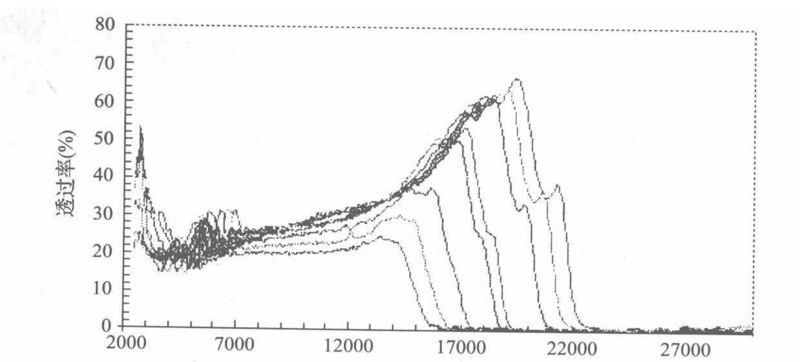


图 5-66 可变红外滤波器的透过特性曲线

光纤光学开关器件的发展已经使用了磁性 VR 线性微执行器。一个 1×2 单模光纤开关由一个两相 VR 线性弹簧约束的微执行器组成，如图 5-67 所示［Guckel 等人，1999b］。对于直径 125μm、核 8μm 的光纤开关性能包括：开关速度 <1ms、功率消耗 <20mW 和在空气中低到 0.5dB 的插入损失。匹配流速这个指标也被用于这个开关，另外，它会结合永磁体，因为这种磁体在关闭状态具有零功耗。

图 5-68 所示为一个单层静电驱动的简单应用。这个器件由一个静电梳驱动器构成，它会



图 5-67　安装好的单模 1×2 光开关

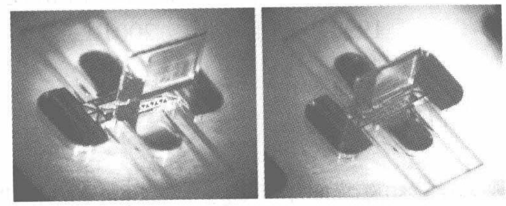


图　5-68

a）在光栅还未安装到保持弹簧中之前的幅度响应光栅器件。所有的材料都是 78/22 镍/铁合金　b）光栅插到保持弹簧中的幅度响应光栅器件。

使一个振幅框架振动，以实现结构在很小的范围内位移［Lee 等人，2003］。微型位移的未来应用将在图像组织形态学和体内生物化学提供对肿瘤细胞更好的辨识等。谐振的振幅框架在横向的振幅是 100μm，谐振频率接近 30Hz，在空气中的品质因数约为 50。具有 75 根线/mm、2mm×2mm 的光栅与梳状驱动体通过一个集成的弹簧相连。

这些例子说明了 X 射线加工为微尺寸的光学元件提供了独特的成套工具，特别当形状因素和精度排列是至关紧要的时候［Mohr，1997；Mohr 等人，2003］。

实例 4：其他应用

利用 X 射线深度光刻工艺加工的齿轮，已经用来实现微型的呈线状排列的齿轮泵［Deng 等人，1998］。磁耦合器包括一个 78 坡莫合金条，它嵌入在 1.5mm 直径的 PMMA 齿轮中，这个齿轮是由外部的电动机和永磁铁驱动的。它在一个 PMMA 腔中驱动两个相反旋转的齿轮。经过一个最大化计算的耦合转矩达到 12.4N·μm，200μm 厚的齿轮旋转速度为 3500r/min，通过 696μm 直径的进口端和出口端获得的泵流量是 70μL/min。这种泵是自起动抽注的，这种情况下能抽水的最大量是 45mm。

对于最小化的惯性传感器，结合高密度的电镀材料（如用高深宽比 DXRL 结构的金）存在两个主要问题。图 5-69 所示为另外的可能性——用集成的机械阻尼来提供一个加速度与时间的响应［Polosky 等人，1999］。在这个装置里，具有延伸齿条特征的验质器，在加速被驱动到递升的齿轮机构时，会驱动一个卡子，从而提供了阻尼。结果集成加速度计的总体尺寸是 4mm×6mm，对 4～8g 敏感。

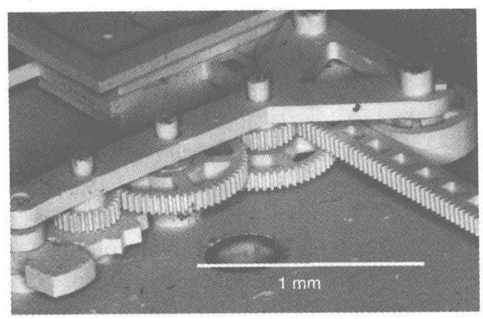


图 5-69　用于弹簧-质量块加速度计结构的脱出机构，该结构具有延伸齿条特征的耦合

在仪器方面的其他应用也被研究。对于精确定义的四极质量滤波器，DXRL 规范的双曲面磁极已经被加工［Wiberg 等人，2003］。另外，对于仪器使用必要的真空泵，已实现精确的涡形泵结构。

结合材料（如铜和陶瓷）的 DXRL 工艺提供的精确性使得高频率 RF 器件成为可能。需要腔体精度超过传统仪器的 100GHz 以上的发射源也正被研究［Ives 等人，2003］。其他的

RF 器件包括高频无源元件，例如在严格精度和误差限制下加工的带通滤波器和传输线[Willke, T. L. , 1997; Park 等人, 2001]。

5.10 结论

微机械结构的微加工手段，一直持续被先进的微电子相关技术所牵引。许多微机械的应用，最终依赖于它与微电子技术的集成。微加工的一个关键因素是获得亚微米尺度下的精确度。高校准的 X 射线在提供一个独特的高深宽比能力的同时，能在亚微米尺度下具有相当的光刻精度。这种批量加工方法的效用能够通过具有广泛材料基础的基于成形工艺的附加特性得到额外的增强。无显著特点的基于棱镜的微加工成套工艺，可以实现许多有用的微机电组件和通过成功地附加批量微加工步骤得到最终器件。结果是，微系统集成和封装技术在低温下仍可以很好的定位是一个挑战。合理的同步加速器辐射光源的使用，继续促使它作为微尺寸高精度应用的需求变得更加流行。

参考文献

[1] Ager III, J.W., Monteiro, O.R., Brown, I.G., Follstaedt, D.M., Knapp, J.A., Dugger, M.T., and Christenson, T.R. (1998) "Performance of Ultra Hard Carbon Wear Coatings on Microgears Fabricated by LIGA," *Materials Science of MEMS Devices — MRS Symposium Proc. Series* 546, pp. 115–20.

[2] Allen, M.G. (1993) "Polyimide Based Processes for the Fabrication of Thick Electroplated Microstructures," *Proc. Transducers '93*, Yokohama, June 7–10, 1993, pp. 60–65.

[3] Andricacos, P.C. et.al. (1996) "Vertical Paddle Plating Cell," U.S. Patent 5,516,412.

[4] Barber, R.L., Ghantasala, M.K., Divan, R., Mancini, D.C., and Harvey E.C. (2004) "An Investigation of SU-8 Resist Adhesion in Deep X-ray Lithography of High-Aspect-Ratio Structures," *Proc. SPIE Device and Process Technologies for MEMS, Microelectronics, and Photonics III* 5276, pp. 85–91.

[5] Becker, E.W, Betz, H., Ehrfeld, W., Glashauser, W., Heuberger, A., Michel, H.J., Münchmeyer, D., Pongratz, S., and Siemens, R.V. (1982) "Production of Separation Nozzle Systems for Uranium Enrichment by a Combination of X-ray Lithography and Galvoplastics," *Naturwissenschaften* **69**, pp. 520–23.

[6] Becker, E.W, Ehrfeld, W., Hagmann, P., Maner, A., and Münchmeyer, D. (1986) "Fabrication of Microstructures with High Aspect Ratios and Great Structural Heights by Synchrotron Radiation Lithography, Galvanoformung, and Plastic Molding (LIGA Process)," *Microelectron. Eng.* **4**, pp. 35–56.

[7] Biederman, H. (1987) "Polymer Films Prepared by Plasma Polymerization and their Potential Application," *Vacuum* **37**, pp. 367–73.

[8] Bogdanov, A.L., and Peredkov, S.S. (2000) "Use of SU-8 Photoresist for Very High Aspect Ratio X-ray Lithography," *Microelectron. Eng.* **53**, pp. 493–96.

[9] Boyce, B.L. (2003) "Fatigue of LIGA Nickel," *Proc. SPIE Reliability, Testing and Characterization of MEMS/MOEMS II* 4980, pp. 175–82.

[10] Buchheit, T.E., Christenson, T.R., Schmale, D.T., and LaVan, D.A. (1998) "Understanding and Tailoring the Mechanical Properties of LIGA Fabricated Materials," *Materials Science of MEMS Devices — MRS Symposium Proc. Series* 546, pp.121–26.

[11] Buchheit, T.E., LaVan, D.A., Michael, J.R., Christenson, T.R., and Leith, S.D. (2002) "Microstructural and Mechanical Properties Investigation of Electrodeposited and Annealed LIGA Nickel Structures," *Metall. Mat. Trans. A* **33A**, pp. 539–54.

[12] Christenson, T.R. (1995a) Micro-Electromagnetic Rotary Motors Realized by Deep X-ray Lithography and Electroplating, PhD Thesis, University of Wisconsin, Madison.

[13] Christenson, T.R., and Guckel, H. (1995b) "Deep X-ray Lithography for Micromechanics," *Proceedings of SPIE Micromachining and Microfabrication Process Technology* **2639**, pp. 134–45.

[14] Christenson, T.R., Guckel, H., and Klein, J. (1996) "A Variable Reluctance Stepping Microdynamometer," *Microsystem Technologies* 2, no. 3, pp. 139–43.

[15] Christenson, T.R. (1998a) "Advances in LIGA-Based Post Mold Fabrication," *Proc. of SPIE Micromachining and Microfabrication Process Technology IV* 3511, pp. 192–203.

[16] Christenson, T.R., Buchheit, T.E., Schmale, D.T., and Bourcier, R.J. (1998b) "Mechanical and Metallographic Characterization of LIGA Fabricated Nickel and 80%Ni–20%Fe Permalloy," *Microelectromechanical Structures for Materials Research — Mater. Res. Proc.* 518, pp. 185–90.

[17] Christenson,T.R., Buchheit, T.E., and Schmale, D.T. (1998c) "Torsion Testing of Diffusion Bonded LIGA Formed Nickel," *Materials Science of MEMS Devices — MRS Symposium Proc. Series* 546, pp. 127–32.

[18] Christenson, T.R., Garino, T.J., and Venturini, E.L. (1999a) "Deep X-ray Lithography Based Fabrication of Rare-Earth Based Permanent Magnets and their Applications to Microactuators," *Electrochem. Soc. Proc.* **98-20**, pp. 312–23.

[19] Christenson,T.R., Garino, T.J., and Venturini, E.L. (1999b) "Microfabrication of Fully-Dense Rare-Earth Permanent Magnets via Deep X-ray Lithography and Hot Forging," *HARMST Workshop*, Kisarazu, Japan, Book of Abstracts, pp. 82–83.

[20] Christenson, T.R., and Schmale, D.T. (1999c) "A Batch Wafer Scale LIGA Assembly and Packaging Technique via Diffusion Bonding," *Proc. of IEEE MEMS Workshop*, Orlando, FL, Jan. 17–21, 1999, pp. 476–81.

[21] Christenson, T.R., Garino, T.J., Venturini, E.L., and Berry, D.M. (1999d) "Application of Deep X-ray Lithography Fabricted Rare-Earth Permanent Magnets to Multipole Magnetic Microactuators," *Digest of Technical Papers — 10th Int. Conf. On Solid-State Sensors and Actuators — Transducers'99*, Sendai, Japan, June 7–10, 1999, pp. 98–101.

[22] Christenson, T.R., and Sweatt, W.C. (2001) "Micro-Optomechanical Uses of Deep X-ray Lithography (X-Optics)," *HARMST Workshop*, Baden-Baden, Germany, Book of Abstracts, June 17–19, 2001, pp. 3–4.

[23] Cuisin, C., Chen, Y., Decanini, D., Chelnokov, A., Carcenac, F., Madouri, A., Lourtioz, J.M., and Launois, H. (1999) "Fabrication of Three-Dimensional Microstructures by High Resolution X-ray Lithography," *J. Vac. Sci. Technol. B* **17**, pp. 3444–48.

[24] Cuisin, C., Chelnokov, A., Lourtioz, J.-M., Decanini, D., and Chen, Y. (2000a) "Submicrometer Resolution Yablonovite Templates Fabricated by X-ray Lithography," *Appl. Phys. Lett.* **77**, no. 6, pp. 770–72.

[25] Cuisin, C., Chelnokov, A., Lourtioz, J.-M., Decanini, D., and Chen, Y. (2000b) "Fabrication of Three-Dimensional Photonic Structures with Submicrometer Resolution by X-ray Lithography," *J. Vac. Sci. Technol. B* **18**, pp. 3505–9.

[26] Cuisin, C., Chelnokov, A., Decanini, D., Peyrade, D., Chen, Y., and Lourtioz, J.M. (2002) "Sub-Micrometre Dielectric and Metallic Yablonovite Structures Fabricated from Resist Templates," *Opt. Quant. Electron.* **34**, pp. 13–26.

[27] DeCarlo, F., Song, J.J., and Mancini, D.C. (1998) "Enhanced Adhesion Buffer Layer for Deep X-ray Lithography Using Hard X-rays," *J. Vac. Sci. Technol. B* **16**, pp. 3539–42.

[28] Deng, K., Dewa, A.S., Ritter, D.C., Bonham, C., and Guckel, H. (1998) "Characterization of Gear Pumps Fabricated by LIGA," *Microsyst. Technol.* **4**, no. 4, pp. 163–67.

[29] Denginger, P.M., Clift, W.M., and Goods, S.H. (2002) "Removal of SU-8 Photoresist for Thick Film Applications," *Microelectron. Eng.* **61–62**, pp. 993–1000.

[30] Despa, M.S., Kelly, K.W., and Collier, J.R. (1999) "Injection Molding of Polymeric LIGA-HARMS," *Microsyst. Technol.* **6**, no. 2, pp. 60–66.

[31] Despont, M., Lorenz, H., Fahrni, N., Brugger, J., Renaud, P., and Vettiger, P. (1997) "High-Aspect Ratio, Ultrathick, Negative-Tone Near-UV Photoresist for MEMS Applications," *Proc. IEEE MEMS Workshop*, Nagoya, Japan, IEEE Press, Jan. 26–30, 1997, pp. 518–22.

[32] Dutoit, B.M., Besse, P.-A., Blanchard, H., Guérin, L., and Popovic, R.S. (1999) "High Performance Micromachined Sm_2Co_{17} Polymer Bonded Magnets," *Sensor. Actuator.* 77, pp. 178–82.
[33] Ehrfeld, W., Bley, P., Götz, F., Hagmann, P., Maner, A., Mohr, J., Moser, H.O., Münchmeyer, D., Schelb, W., Schmidt, D., and Becker, E.W. (1987) "Fabrication of Microstructures Using the LIGA Process," *Proc. of IEEE Micro Robots and Teleoperators Workshop*, Hyannis, MA, Nov. 9–11, 1987, pp. 1–11.
[34] Ehrfeld, W., Götze, F., Münchmeyer, D., Schelb, W., and Schmidt, D. (1988a) "LIGA Process: Sensor Techniques via X-ray Lithography," Technical Digest, IEEE Solid State Sensor and Actuator Workshop, Hilton Head Isl., SC, June 6–9, 1988, pp. 1–4.
[35] Ehrfeld, W., Bley, P., Götz, F., Mohr, J., Münchmeyer, D., Schelb, W., Baving, H.J., and Beets, D. (1988b) "Progress in Deep-Etch Synchrotron Radiation Lithography," *J. Vac. Sci. Technol. B* **6**, no. 1, pp. 178–85.
[36] Ehrfeld, W. (1991) Univ. of Wisconsin, private communication.
[37] Ehrfeld,W., Hessel, V., Lehr, H., Lowe, H., Schmidt, M., and Schenk, R. (1997) "Highly Sensitive Resist Material for Deep X-ray Lithography," *Proc. of SPIE — Intl. Society for Optical Engineering Conference* 3049, SPIE Press, Bellingham, WA, pp. 650–58.
[38] Ehrfeld, W., and Schmidt, A. (1998) "Recent Developments in Deep X-ray Lithography," *J. Vac. Sci. Technol. B* **16**, pp. 3526–34.
[39] Feddema, J.T., and Christenson, T.R. (1999) "Parallel Assembly of LIGA Components," *Tutorial on Modeling and Control of Micro and Nano-Manipulation, IEEE Intl. Conf. On Robotics and Automation.*
[40] Feiertag, G., Ehrfeld, W., Lehr, H., Schmidt, A., and Schmidt, M. (1997a) "Calculation and Experimental Determination of the Structure Transfer Accuracy in Deep X-ray Lithography," *J. Micromech. Microeng.* 7, Detroit, MI, May 11, 1999, pp. 323–31.
[41] Feiertag, G., Ehrfeld, W., Lehr, H., Schmidt, A., and Schmidt, M. (1997b) "Accuracy of Structure Transfer in Deep X-ray Lithography," *Microelectron. Eng.* **35**, pp. 557–60.
[42] Feiertag, G., Ehrfeld, W., Lehr, H., and Schmidt, M. (1997c) "Sloped Irradiation Techniques in Deep X-ray Lithography for 3D Shaping of Microstructures," *Proc. SPIE* 3048, *Emerging Lithographic Technologies*, SPIE Press, Bellingham, WA, pp. 136–45.
[43] Feiertag, G., Ehrfeld, W., Freimuth, H., Kolle, H., Lehr, H., Schmidt, M., Sigalas, M.M., Soukoulis, C.M., Kiriakidis, G., Pedersen, T., Kuhl, J., and Koeneig, W. (1997d) "Fabrication of Photonic Crystals by Deep X-ray Lithography," *Appl. Phys. Lett.* **71**, pp. 1441–43.
[44] Fischer, K., and Guckel, H. (1998) "Long Throw Linear Magnetic Microactuators Stackable to One Millimeter of Structural Height," *Microsyst. Technol.* **4**, No. 4, pp. 180–83.
[45] Garino, T.J., Christenson, T.R., and Venturini, E.L. (1998) "Fabrication of MEMS Devices by Powder-Filling into DXRL-Formed Molds," *Materials Science of MEMS Devices — MRS Symposium Proc. Series* 546, pp. 195–200.
[46] Gatzen, H.H., Maetzig, J.C., and Schwabe, M.K. (1996) "Precision Machining of Rigid Disk Head Sliders," *IEEE Trans. Magn.* **32**, pp. 1843–49.
[47] Ghica, V., and Glashauser, W. (1983) U.S. Patent No. 4,393,129, "Method of Stress-Free Development of Irradiated Polymethylmethacrylate".
[48] Goodman, J. (1960) "The Formation of Thin Polymer Films in the Gas Discharge," *J. Polym. Sci.* **44**, pp. 551–52.
[49] Griffiths, S.K., and Nilson, R.H. (2002) "Transport Limitations on Development Times of LIGA PMMA Resists," *Microsyst. Technol.* **8**, pp. 335–42.
[50] Griffiths, S.K. (2004) "Fundamental Limitations of LIGA X-ray Lithography: Sidewall Offset, Slope and Minimum Feature Size," *J. Micromech. Microeng.* **14**, pp. 999–1011.
[51] Guckel, H., Uglow, J., Lin, M., Denton, D., Tobin, J., Euch, K., and Juda, M. (1988) "Plasma Polymerization of Methyl Methacrylate: A Photoresist for 3D Applications," *IEEE Solid-State Sensor and Actuator Workshop*, Hilton Head Island, SC, pp. 9–12.
[52] Guckel, H., Burns, D.W., Christenson, T.R., Tilmans, H.A.C. (1989) "Polysilicon X-ray Masks," *Microelectron. Eng.* **9**, June 6–9, 1988, pp. 159–61.

[53] Guckel, H., Christenson, T.R., Skrobis, K.J., Denton, D.D., Choi, B., Lovell, E.G., Lee, J.W., Bajikar, S.S., and Chapman, T.W. (1990) "Deep X-ray and UV Lithographies for Micromechanics," *Technical Digest — IEEE Solid State Sensor and Actuator Workshop*, pp. 118–22.
[54] Guckel, H., Burns, D., Rutigliano, C., Lovell, E., and Choi, B. (1992) "Diagnostic Microstructures for the Measurement of Intrinsic Strain in Thin Films," *J. Micromech. Microeng.* 2, pp. 86–95.
[55] Guckel, H., Christenson, T.R., Skrobis, K.J., Klein, J., and Karnowsky, M. (1993) "Design and Testing of Planar Magnetic Micromotors Fabricated by Deep X-ray Lithography and Electroplating," *Digest of Technical Papers — 7th Int. Conf. on Solid-State Sensors and Actuators — Transducers '93*, Yokohama, pp. 76–9.
[56] Guckel, H., Christenson, T.R., and Skrobis, K. (1996a) U.S. Patent No. 5,576,147, "Formation of Microstructures using a Preformed Photoresist Sheet."
[57] Guckel, H. (1996b) "LIGA and LIGA-like Processing with High Energy Photons," *Microsyst. Technol.* 2, pp. 153–56.
[58] Guckel, H., Earles, T., Klein, J., Zook, J.D., and Ohnstein, T. (1996c) "Electromagnetic Linear Actuators with Inductive Position Sensing," *Sensor. Actuator. A* 53, pp. 386–91.
[59] Guckel, H. (1998a) "High Aspect-Ratio Micromachining Via Deep X-ray Lithography," *Proceedings of the IEEE* 86, pp. 1586–93.
[60] Guckel, H., Fischer, K., and Stiers, E. (1998b) "Closed-Loop Controlled Large Throw, Magnetic Linear Microactuator with 1000 μm Structural Height," *Proc. of IEEE MEMS Workshop*, Heidelberg, Germany, Jan 25–29, 1998, pp. 414–18.
[61] Guckel, H., Fischer, K., Stiers, E., Chaudhuri, B., McNamara, S., Ramotowski, M., Johnson, E.D., and Kirk, C. (1999a) "Direct, High Throughput LIGA for Commercial Applications: A Progress Report," Book of Abstracts, *HARMST Workshop*, Kisarazu, Japan, June 13–15, 1999, pp. 2–3.
[62] Guckel, H., Fischer, K., Chaudhuri, B., Stiers, E., McNamara, S., and Martin, T. (1999b) "Single Mode Optical Fiber Switch," *HARMST '99 Workshop*, Kisarazu, Japan, June 13–15, 1999, pp. 146–47.
[63] Hall, A. (2000) Sandia National Laboratories, private communication.
[64] Harris, C., Despa, M., and Kelly, K. (2000) "Design and Fabrication of Cross-Flow Micro Heat Exchanger" *J. Microelectromech. Syst.* 9, no. 4, pp. 502–08.
[65] Harsch, S., Ehrfeld, W., and Maner, A. (1988) "Untersuchungen zur Herstellung von Mikrostructuren grosser Strukturhöhe durch Galvanoformung in Nickel-sulfamatelektrolyten," Kernforschungszentrum Karlsruhe, Germany, Report No. 4455.
[66] Henzi, P., Truckenmüller, R., Herrmann, D., Achenbach, S., Wallrabe, U., and Mohr, J. (2003) "Bonding of LIGA PMMA Microstructures by UV Irradiation and Low Temperature Welding," *HARMST '03 Workshop*, Monterey, CA, June 15–17, 2003, pp. 197–98.
[67] Hirata, T., Chung, S.-J., Hein, H., Akashi, T., and Mohr, J. (1999) "Micro Cycloid-Gear System Fabricated by Multiexposure LIGA Technique," *Proc. SPIE Materials and Device Characterization in Micromachining II* 3875 pp. 164–71.
[68] Holswade, S. (1999) Sandia National Laboratories, private communication.
[69] Ives, L., Kory, C., Read, M., and Booske, J. (2003) "Application of HARMST to RF Source Development," *HARMST '03 Workshop*, Monterey, CA, June 15–17, 2003, pp. 199–200.
[70] Jian L., Aigeldinger, G., Desta, Y.M., and Goettert, J. (2001) "SU-8 as Negative Photoresist in Deep X-ray Lithography," *HARMST '01 Workshop*, Baden-Baden, Germany, June 17–19, 2001, pp. 79–80.
[71] Kelly, K.W., Harris, C., Stephens, L.S., Marques, C., and Foley, D. (2001) "Industrial Applications for LIGA-Fabricated Micro Heat Exchangers," *Proc. SPIE MEMS Components and Applications for Industry, Automobiles, Aerospace and Communication* 4559, SPIE Press, Bellingham, WA, pp. 73–84.
[72] Khan Malek, C.G., and Das, S.S. (1998a) "Adhesion Promotion between Poly(Methylmethacrylate) and Metallic Surfaces for LiGA Evaluated by Shear Stress Measurements," *J. Vac. Sci. Technol. B* 16, pp. 3543–46.
[73] Khan Malek, C. (1998b) "Mask Prototyping for Ultra-Deep X-ray Lithography: Preliminary Studies for Mask Blanks and High-Aspect-Ratio Absorber Patterns," *Proc. of SPIE Conference on Materials and*

Device Characterization in Micromaching 3512, Sept. 21–22, Santa Clara, CA, SPIE Press, Bellingham, WA, pp. 277–85.

[74] Kiriakidis, G., and Katsarakis, N. (2000) "Fabrication of 2-D and 3-D Photonic Band-Gap Crystals in the GHz and THz Regions," *Mater. Phys. Mech.* 1, pp. 20–26.

[75] Lee, K.Y., LaBianca, N., Rishton, S.A., Zolgharnain, S., Gelorme, J.D., Shaw, J., and Chang, T.H.-P. (1995) "Micromachining Applications of a High Resolution Ultrathick Photoresist," *J. Vac. Sci. Technol. B* 13, pp. 3012–16.

[76] Lee, C.-K.T., and Vasile, M.J. (1998) "A Direct Molding Technique to Fabricate Silica Micro-Optical Components," *Materials Science of MEMS Devices — MRS Symposium Proc. Series* 546, pp. 189–94.

[77] Lee, J., Rogers, J.D., Descour, M.R., Hsu, E., Aaron, J.S., Sokolov, K., and Richards-Kortum, R.R. (2003) "Imaging Quality Assessment of Multi-Modal Miniature Microscope," *Opt. Express* 11, pp. 1436–51.

[78] Lin, B.J. (1975) "Deep UV Lithography," *J. Vac. Sci. Technol.* 12, pp. 1317–20.

[79] Ling, Z.-G., and Lian, K. (2003) "Expansion of SU-8 Application Scope by PAG Concentration Modification," *Proc. SPIE Micromachining and Microfabrication Process Technology VIII* 4979, pp. 402–9.

[80] Loechel, B., and Maciossek, A. (1995) "Surface Micro Components Fabricated by UV Depth Lithography and Electroplating," *Proc. of SPIE Micromachining and Microfabrication Process Technology* 2639, SPIE Press, Bellingham, WA, pp. 174–84.

[81] Manohara, H. (1998) "Development of Hard X-ray Exposure Tool for Micromachining at CAMD," *Proc. of 15th Intl. Conf. on Application of Accelerators in Research and Industry*, part 2, AIP Conf. Proc., Duggan, J.L., and Morgan, I.L. eds., no. 475, Springer–Verlag, AIP Press, Secaucus, NJ, pp. 618–21.

[82] Margaritondo, G. (1988) *Introduction to Synchrotron Radiation*, Oxford University Press, New York.

[83] Marti, J.L. (1966) "The Effect of Some Variables upon Internal Stress of Nickel as Deposited from Sulfamate Electrolytes," *Plating* Jan., pp. 61–71.

[84] Massoud-Ansari, S., Mangat, P.S., Klein, J., and Guckel, H. (1996) "A Multi-Level, LIGA-Like Process for Three-Dimensional Actuators," *Proc. of IEEE MEMS Workshop*, San Deigo, CA, Feb. 11–15, 1996, pp. 285–89.

[85] McNamara, S. (1999) U. of Wisconsin, private communication.

[86] Mehdizadeh, S., Kukovic. J., Andricacos, P.C., Romankiw, L.T., and Chen, H.Y. (1993) "The Influence of Lithographic Patterning on Current Distribution in Electrochemical Microfabrication," *J. Electrochem. Soc.* 140, p. 3497.

[87] Mohr, J. (1986) Analyse der Defektursachen und der Genauigkeit der Strukturübertragung bei der Röntgentiefenlithographie mit Synchrotronstrahlung, dissertation, Universität Karlsruhe.

[88] Mohr, J., Goettert, J., Mueller, A., Ruther, P., and Wengeling, K. (1997) "Micro-Optical and Optomechanical Systems Fabricated by the LIGA Technique," *Proc. SPIE Miniaturized Systems with Micro-Optics and Micromechanics II* 3008, SPIE Press, Bellingham, WA, pp. 273–78.

[89] Mohr, J., Ehrfeld, W., and Münchmeyer, D. (1988) "Requirements on Resist Layers in Deep-Etch Synchrotron Radiation Lithography," *J. Vac. Sci. Technol. B* 6, pp. 2264–67.

[90] Mohr, J., Hollenbach, U., Last, A., and Wallrabe, U. (2003) "Microoptics Made by LIGA Technology," *HARMST '03 Workshop*, Monterey, CA, June 15–17, 2003, pp. 169–70.

[91] Morita, S., Tamano, J., Hattori, S., and Ieda, M. (1980) "Plasma Polymerized Methyl-Methacrylate as an Electron-Beam Resist," *J. Appl. Phys.* 51, pp. 3938–41.

[92] Münchmeyer, D., and Ehrfeld, W. (1987) "Accuracy Limits and Potential Applications of the LIGA Technique in Integrated Optics," *Proc. SPIE 803 — Micromachining of Elements with Optical and Other Submicrometer Dimensional and Surface Specifications*, Weck, M. ed., SPIE Press, Bellingham, WA, pp. 72–79.

[93] Myers, S.M., Follstaedt, D.M., Knapp, J.A., and Christenson, T.R. (1997) "Hardening of Nickel Alloys by Implantation of Titanium and Carbon," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 444, pp. 99–104.

[94] Ohnstein, T.R. et.al. (1995) "Tunable IR Filters Using Flexible Metallic Microstructures," *Proc. IEEE MEMS*, Amsterdam, Jan. 29–Feb. 2, 1995, pp. 170–74.

[95] Ohnstein, T.R., Zook, J.D., French, H.B., Guckel, H., Earles, T., Klein, J., and Mangat, P. (1996) "Tunable IR Filters with Integral Electromagnetic Actuators," *Tech. Digest of the 1996 Solid-State Sensor and Actuator Workshop*, Hilton Head Island, SC, June 2–6, 1996, pp. 196–99.

[96] Osaka, T., Takai, M., Hayashi, K., and Sogawa, Y. (1998) "New Soft Magnetic CoNiFe Plated Films with High B_s = 2.0-2.1 T," *IEEE Trans. Magn.* **34**, pp. 1432–34.

[97] Ouano, A.C. (1978) "A Study on the Dissolution Rate of Irradiated Poly(Methyl Methacrylate)," *Polym. Eng. Sci.* **18**, pp. 306–13.

[98] Pantenburg, F.J., and Mohr, J. (1995) "Influence of Secondary Effects on the Structure Quality in Deep X-ray Lithography," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B, Beam Interact. Mater. At.* June 15–17, 2003, B97, pp. 551–56.

[99] Pantenburg, F.J., Achenbach, S., and Mohr, J. (1998) "Influence of Developer Temperature and Resist Material on the Structure Quality in Deep X-ray Lithography," *J. Vac. Sci. Technol. B* **16**, pp. 3547–51.

[100] Pantenburg, F.J., Bankert, M.A., Domeier, L.A., Griffiths, S.K., and Wepfer, K.C. (2003) "Development Rates of LIGA PMMA X-ray Resists," *HARMST '03 Workshop*, Monterey, CA, June 15–17, 2003, pp. 9–10.

[101] Park, K.-Y., Lee, J.-C., Kim, J.-H., Lee, B., Kim, N.-Y., Park, J.-Y., Kim, G.-H., Bu, J.-U., and Chung, K.-W. (2001) "A New Three-Dimensional 30 GHz Bandpass Filter Using the LIGA Micromachined Process," *Microwave Opt. Tech. Lett.* **30**, no. 3, pp. 199–201.

[102] Peele, A. (1999) "Investigation of Etched Silicon Wafers for Lobster-Eye Optics" *Rev. Sci. Instrum.* 70, pp. 1268–73.

[103] Pioter, V., Hanemann, T., Ruprecht, R., Thies, A., and Haußelt, J. (1997) "New Developments of Process Technologies for Microfabrication," *Proceedings of SPIE Micromachining and Microfabrication Process Technology III* 3223, SPIE Press, Bellingham, WA, pp. 91–99.

[104] Polosky, M.A., Christenson, T.R., Jojola, A.J., and Plummer, D.W. (1999) "LIGA Fabricated Environmental Sensing Device," *HARMST '99 Workshop*, Kisarazu, Japan, June 13–15, 1999, pp. 144–45.

[105] Prasad, S.V., Christenson, T.R., and Dugger, M.T. (2002) "Tribological Coatings for LIGA MEMS," *Adv. Mater. Process.* **160**, pp. 30–34.

[106] Prasad, S.V., Michael, J.R., and Christenson, T.R. (2003) "EBSD Studies on Wear Induced Subsurface Regions in LIGA Nickel," *Scripta Mater.* **40**, pp. 255–60.

[107] Ritzhaupt-Kleissl, H.-J., Bauer, W., Günther, E., Laubersheimer, J., and Haußelt, J. (1996) "Development of Ceramic Microstructures," *Microsyst. Technol.* **2**, no. 3, pp. 130–34.

[108] Romankiw, L.T., Croll, I.M., and Hatzakis, M. (1970) "Batch-Fabricated Thin-Film Magnetic Recording Heads," *IEEE Trans. Magn.* **MAG-6**, pp. 597–601.

[109] Romankiw, L.T. (1995) "Evolution of the Plating Through Lithographic Mask Technology," *ECS Proceedings* 95-18, Romankiw, L.T., Herman, D., Jr. eds., Pennington, New Jersey, pp. 253–73.

[110] Safranek, W.H. (1986) *The Properties of Electrodeposited Metals and Alloys*, 2nd ed., AESF Society, Orlando.

[111] Sakai, N., Tada, K., Utsumi, Y., and Hattori, T. "Advanced Ultra-Thick Negative Photoresist with High Sensitivity for X-ray and UV Deep Lithography," *HARMST '03 Workshop*, Monterey, CA, June 15–17, 2003, pp. 15–16.

[112] Schmalz, O., Hess, M., and Kosfeld, R. (1996) "Structural Changes in Poly(Methyl Methacrylate) during Deep-Etch X-ray Synchrotron Radiation Lithography: Part 3. Mode of Action of the Developer," *Angew. Makromol. Chem.* **239**, pp. 93–106.

[113] Sekimoto, M., Yoshihara, H., and Ohkubo, T. (1982) "Silicon Nitride Single-Layer X-ray Mask," *J. Vac. Sci. Tech.* **21**, p. 1017–21.

[114] Shaw, J.M., Gelorme, J.D., LaBianca, N.C., Conley, W.E., and Holmes, S.J. (1997) "Negative Photoresists for Optical Lithography," *IBM J. Res. Dev.* **41**, no. 1/2, pp. 81–94.

[115] Shew, B.-Y., Hung, J.-T., Huang, T.-Y., Liu, K.-P., and Chou, C.-P. (2003a) "High Resolution X-ray Micromachining Using SU-8 Resist," *J. Micromech. Microeng.* **13** pp. 708–13.

[116] Shew, B.-Y., Huang, T.-Y., Liu, K.-P., and Chou, C.-P. (2003b) "Oxygen Quenching Effect in Ultra-Deep X-ray Lithography with SU-8 Resist," *J. Micromech. Microeng.* **14**, pp. 410–14.

[117] Siddons, D.P., Johnson, E.D., and Guckel, H. (1994) "Precision Machining with Hard X-rays," *Synchrotron Radiat. News* 7, no. 2, pp. 16–18.

[118] Siddons, D.P., Johnson, E.D., Guckel, H., and Klein, J.L. (1997) "Method and Apparatus for Micromachining Using X-rays," U.S. Patent No. 5,679,502.

[119] Singleton, L., Bogdanov, A.L., Peredkov, S., Wilhelmi, O., Schneider, A., Cremers, C., Megtert, S., and Schmidt, A. (2001) "Deep X-ray Lithography with the SU-8 Resist," *Proc. SPIE Emerging Lithographic Technologies V* 4343, pp. 182–92 June 13–15, 1999, p. 83.

[120] Spears, D.L., and Smith, H.I. (1972) "High-Resolution Pattern Replication Using Soft X-rays," *Electron. Lett.* **8**, no. 4, pp. 102–4.

[121] Spiller, E., Feder, R., Topalian, J., Castellani, E., Romankiw, L., and Heritage, M. (1976) "X-ray Lithography for Buble Devices," *Solid State Technol.* April, pp. 62–68.

[122] Stiers, E., and Guckel, H. (1999) "A Closed-Loop Control Circuit for Magnetic Microactuators," *HARMST '99 Workshop*, Kisarazu, Japan, June 13–15, 1999, p. 83.

[123] Stutz, A. (1986) Untersuchungen Zum Entwicklungsverhalten eines Röntgenresist aus Vernetztem Polymethylmethacrylat, Diplomarbeit, Institut fur Kernverfahrenstechnik des Kernforschungszentrums Karslruhe und der Universität Karlsruhe.

[124] Sweatt, W.C., Christenson, T., and Lin, S.Y. (2002) "Low Cost, Large Area Fabrication of Yablonovite in the Infrared," *Photonic and Electromagnetic Crystal Structures (PECS IV) — Abstract Book*, Los Angeles, IPAM, Univ. of California — Los Angeles, p. 154.

[125] Sweatt, W.C., Schiller, F., and Christenson, T.R. (2003) "Fabricating Microoptical Systems with Deep X-ray Lithography," SPIE Conference, Micromachining Technology for Microoptics, 4984, San Jose, CA, Jan. 28–29, 2003, p. 4.

[126] Takahata, K., Shibaike, N., and Guckel, H. (1999) "A Novel Micro Electro-Discharge Machining Method Using Electrodes Fabricated by the LIGA Process," *Technical Digest — IEEE MEMS '99*, Orlando, FL, Jan. 17–21, 1999, pp. 238–43.

[127] Tan, M.X., Bankert, M.A., and Griffiths, S.K. (1998) "PMMA Development Studies Using Various Synchrotron Sources and Exposure Conditions," *SPIE Conference on Materials and Device Characterization in Micromachining* 3512, September, pp. 262–70.

[128] Toader, O., Berciu, M., and John, S. (2003) "Photonic Band Gaps Based on Tetragonal Lattices of Slanted Pores," *Phys. Rev. Lett.* **90**, pp. 233901-1–233901-4.

[129] Van der Gaag, B.P., and Sherer, A. (1990) "Microfabrication below 10 nm," *Appl. Phys. Lett.* **56**, p.481.

[130] Visser, C.C.G., Uglow, J.E., Burns, D.W., Wells, G., Redaelli, R., Cerrina, F., and Guckel, H. (1987) "A New Silicon Nitride Mask Technology for Synchrotron Radiation X-ray Lithography: First Results," *Microelectron. Eng.* **6**, pp. 299–304.

[131] Weil, R. (1970) "The Origins of Stress in Electrodeposits," *Plating*, AES Research Project 22, pp. 1231–37.

[132] Wiberg, D.V., Myung, N.V., Eyre, B., Shcheglov, K., Orient, O.J., Moore, E., and Munz, P. (2003) "LIGA-Fabricated Two-Dimensional Quadrupole Array and Scroll Pump for Miniature Gas Chromatograph/Mass Spectrometer," *Proc. SPIE First Jet Propulsion Laboratory In Situ Instruments Workshop* 4878, SPIE Press, Bellingham, WA, pp. 8–13.

[133] Willke, T.L., and Gearhart, S.S. (1997) "LIGA Micromachined Planar Transmission Lines and Filters," *IEEE Trans. Microwave Theory Tech.* **45**, pp. 1681–88.

[134] Yablonovitch, E., Gmitter, T.J., and Leung, K.M. (1991) "Photonic Band Structure: The Face-Centered-Cubic Case Employing Nonspherical Atoms," *Phys. Rev. Lett.* **67**, pp. 2295–98.

第6章　EFAB技术及其应用

Ezekiel J. J. Kruglick
Adam L. Cohen
Christopher A. Bang
Microfabrica Inc.

6.1　引言

EFAB技术［Cohen，1999］是一种独特的基于材料叠层电淀积的表面微加工工艺，在微米尺度能够制造具有复杂三维结构的部件、器件和系统，既可以制造原型样品也可以实现大规模生产。图6-1～图6-5所示为一些使用EFAB技术制备的典型器件。南加利福尼亚大学研发此项技术后，将其授权给Microfabrica有限公司。该公司是一家成立于1999年的风险投资公司，位于加州洛杉矶市。

简单来说，EFAB技术通过反复地重复一个基本工艺流程，制造了具有多层结构的器件，这个基本流程包括①淀积图形化层，②淀积覆盖层，③平坦化处理。如图6-6所示，EFAB工艺首先通过掩膜电镀淀积第一层金属；随后在整个平面上淀积覆盖层，填充第一层金属之间的空隙；最后进行平坦化处理，为淀积下一层图形化层提供平整面。所以，一个完成的层内既包括结构层材料也包括牺牲层材料（如图6-6左下方图片所示），器件被暂时覆盖在牺牲层材料中。EFAB所采用的牺牲层材料的用途与表面微加工工艺中的牺牲层材料相同，即作为结构材料的机械支撑体。同时，由于牺牲层和结构层材料都导电，可以进行电淀积，上层淀积时不必考虑下层的几何结构，因此，避免了微结构加工中常见的尺寸和材料之间的限制。这样的几何自由度使得EFAB可以集成制造像齿轮系这样各组件相互独立而互连的器件，且不需要进行人工装配。

依次重复上述包括选择性淀积、覆盖层淀积和平坦化的基本工艺流程就可以制造新的层，直至达到器件所要求的高度。当制备完成后，将衬底放入刻蚀剂中，除去牺牲层材料，就可以释放得到独立的器件。EFAB技术所能加工的层数，每一层的厚度和几何结构都是任意的，这赋予了结构设计和器件变化极高的自由度。一种典型的工艺流程是：第一步选择性淀积牺牲层材料（例如电镀铜）制备图形化层，第二步覆盖淀积一层结构材料（例如电镀镍）。这两步的次序是可以调整的，也可以先选择性淀积结构层材料，再将牺牲层覆盖其上。

目前，采用兼容150mm的绝缘晶片的设备，在100mm的绝缘晶片上实现EFAB技术。该工艺可以确保良好的层间结合力和每层的平整度。EFAB技术可以制造线宽10μm，间距2～5μm的微结构，材料特性良好。已制成包括50层、总高度超过1000μm的器件。该工艺流程已有一套设计规则。

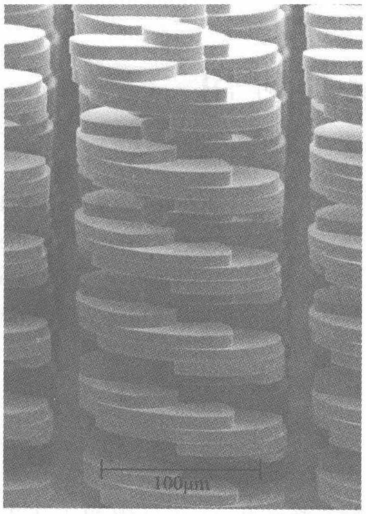


图 6-1　用 EFAB 技术制作的 36 层弹簧

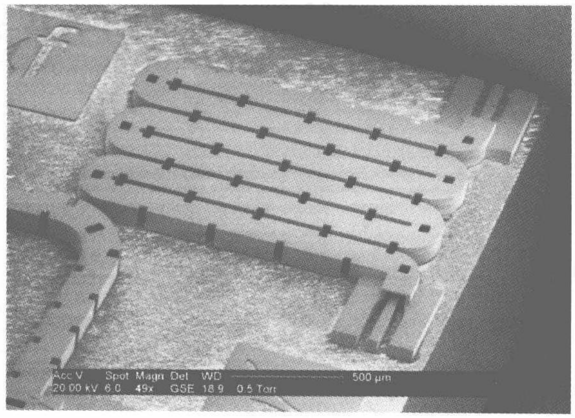


图 6-2　使用 EFAB 技术制作的
用于 30GHz 运作的 1cm 长的 RF 延迟线

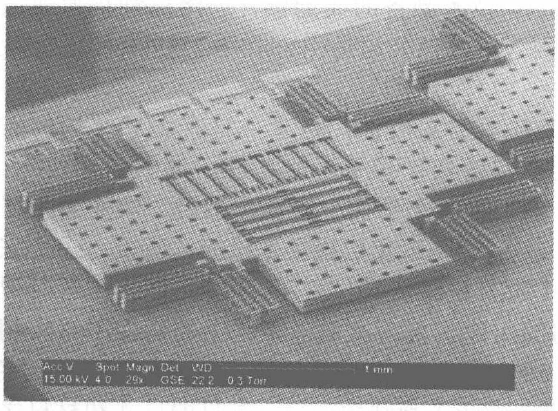


图 6-3　用 EFAB 技术制作的双轴加速度计

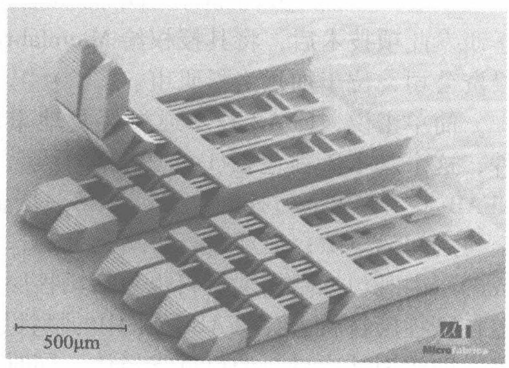


图 6-4　使用 EFAB 技术制造的 1mm 宽的具有
三关节手指的用“腱”驱动的微型手

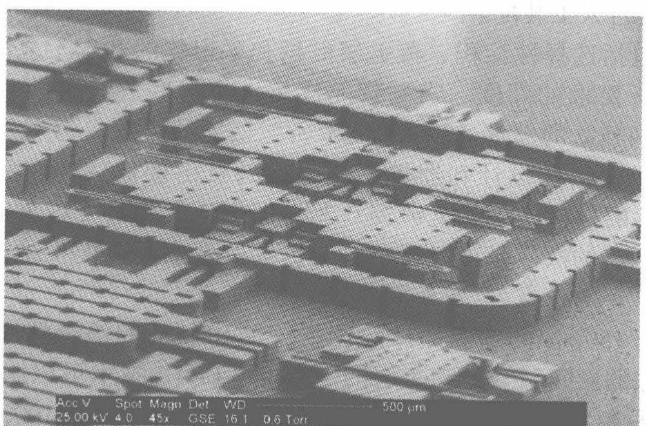


图 6-5　采用 EFAB 技术共同制造的一套毫米波元器件（延迟线、30GHz 差动耦合器、开关）

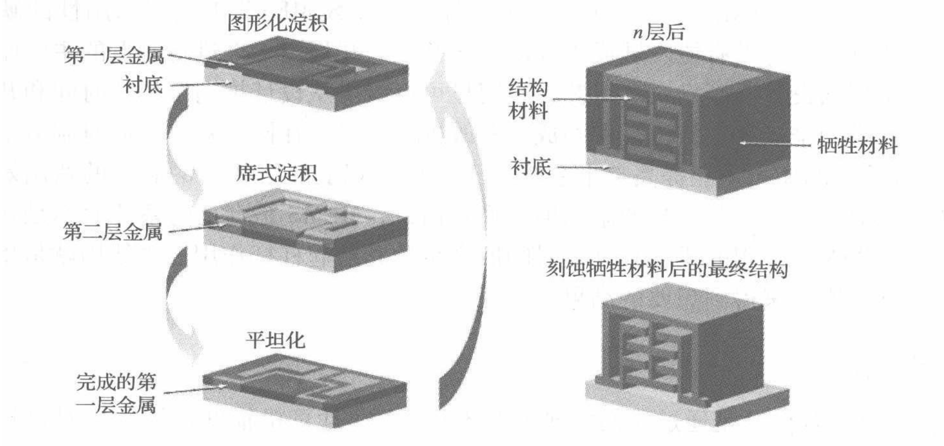


图 6-6　EFAB 工艺步骤

6.2　技术优势

作为一种微加工技术，EFAB 具有几点潜在优势，在制造新的微器件产品时，这些优势是值得研究人员进行技术评估时考量的。

6.2.1　灵活性

这些优势中的第一点便是几何形状的灵活性；也就是制造多样化的具有真正 3D 几何结构器件的能力。这里值得注意的是真正的 3D 跟我们有时候所说的"2.5-D"是不同的，后者是通过 LIGA 技术、电铸成形技术、压模以及深度反应离子刻蚀工艺挤压成形来制备的。通过多层叠加方法来制造器件，当层数很多（如几十层），且在制造过程中采用牺牲材料来支撑结构材料时，真正 3D 结构的实现便成为可能。使用 EFAB 技术有可能实现那些可能包含悬空结构、凹陷结构，以及具有内部特征的复杂的几何结构。对于微器件来说，3D 结构具有以下优点：器件性能可以得到提升和优化（如更大功率的执行器、更大的传感容量、完全隔绝的微波传导线、更高品质因数的射频器件以及更大的标准质量块）；可以获得新的和更高层次的功能（如更加精细的弹簧设计、微波滤波器，以及全新的执行器几何结构）；封装可以跟器件一起制造，通过采用更复杂的几何结构可以使组装的需求（如喷墨打印的喷嘴）最小化，同时降低成本；某个特定设计的不同版本可以在同一衬底上同时制造，允许对设计进行更快更完全的优化；更容易实现静电和电磁的隔绝；最后，在 3D 下设计（和 2D 相比），和容易实现的 3D 工艺可以让设计者更多地着重于产品性能的实现，而不是对工艺限制的考虑。

6.2.2　通用性

EFAB 技术允许不同类型的器件通过同一种工艺来制造，就像互补金属氧化物半导体工艺（CMOS），或者如在以计算机数控加工（CNC）、注入成模，砂型成形作为通用的标准加工工艺的宏观制造中所看到的，一大堆不同的产品可以通过这些标准工艺进行制造。

通用性，事实上是标准工艺存在的先决条件，大多数 MEMS 工艺间通用性的缺乏，也许就是为什么这些工艺没有能发展成为标准工艺并在微观尺度上来进行制造的主要原因。不需要为了一个新的设计去开发一套工艺，很明显可以减少从设计推向市场的时间和开发的成本，同时也促进用来制造的基础设备的成熟和改进。并且，在同一衬底上同时制造不同器件（如图 6-5 所示）的能力，能提高整个系统（不需要微观上的组装）的制造的费用效率。这样的系统可以对商业产品产生高的附加值，换句话说，MEMS 是真正的系统而不是元件。系统级的制造可以对再使用的成本和开发时间所产生的利益起杠杆作用，再使用就是将经过测试的元件设计库嵌入来得到想要的结果。

6.2.3 可行性

事实上，EFAB 设计是通过我们所熟悉的 3D CAD（计算机辅助设计）工具进行的，由设计自动导出制造的工艺流，这样使 EFAB 技术易于理解，即使是对那些非 MEMS 设计和制造领域的专家。事实上，设计和制造的经验大体上就是“所见即所得”（WYSIWYG，what-you-see-is-what-you-get）。因此，EFAB 技术使微制造变得相对简单和直观。那些在扩展领域（如射频、医药器件等）具有专门经验，但是在 MEMS 方面缺乏经验的工程师也可以独自设计出成功的器件，这种能力在最近已经被展示过了。

6.2.4 材料

尽管硅材料，特别是单晶硅，具有一些作为 MEMS 工程材料所需要的特性，但是在很多应用中采用 EFAB 技术的纯金属和合金会更加有利。金属可以被电镀，并且具有比硅大得多的电导率（如铜和银）和光学反射性能（如金在红外波段内）。有些金属可以提供高温性能（如铂和铑），而另一些（如铂和金）可以提供生物兼容性，其他金属（如铁镍合金）可以提供磁性能和催化能力（如铂）等。一般情况下，金属可以提供硅所不具有的延展性和抗压性能。

EFAB 也可以使用许多不同的衬底，包括金属、陶瓷、玻璃、聚合物和半导体晶片（如 CMOS），具有很大的材料灵活性。采用不同衬底材料的灵活性部分来源于 EFAB 技术是基于水溶液中低温的电镀这一事实，使其可以在热敏性的衬底上直接制造器件。

6.2.5 尺寸和深宽比

与大多数传统 MEMS 工艺相比，EFAB 技术可以制造更大尺寸范围的器件，从几十微米到毫米级，而且不是所用的微器件都最好在典型的硅 MEMS 尺度（如高度在 10μm 范围内）内制造，而是希望做得大一些以提高强度增强性能（如微流体管道中小的压力降和用来移动反射镜器件的大的缝隙）等。EFAB 技术可以帮助填补现有的硅 MEMS 器件尺寸和更宏观制造工艺尺寸之间的空白。在衬底平面（X—Y）上具有很大尺寸的功能器件无法通过传统的方法来制造，除非按比例的放大器件在垂直平面方向（Z 轴）的高度；否则低深宽比会造成机械上的松软结构。而 LIGA、紫外 LIGA（UV-LIGA）和 DRIE 提供高深宽比，但这些工艺的 2.5D 本性限制了它们的用途。硅表面加工技术虽然可以制造更复杂的几何结构，但是通常只是限制于几层（如，五层，Sandia's Summit V 工艺）薄（如 1 ~ 2μm）层。而 EFAB 技术允许极其复杂的几何结构同时具有高深宽比，因此它可以制造尺寸从那些传统的

硅 MEMS 到大得多的器件。

6.2.6 速度

跟宏观的产品相同，进入市场所需的时间对于 MEMS 产品来说也非常重要。由于 MEMS 经常和更大的产品结合，作为其中的部件或者是次系统，因此它们进入市场所需的时间要比更高一级的产品短得多，不然就会太迟以至于用不上。

因此，希望尽可能地加快设计、样机制造和设计优化的周期，考虑到这点，采用 EFAB 技术是有利的。EFAB 设计通常要比基于传统 MEMS 工艺的设计要快，因为设计受制造的限制要少得多，设计规则比较少且容易记忆；设计在 3D 而不是 2D 下进行，因此就满足了对所制造结构的可视化要求；3D 设计可以直接用有限元分析软件进行仿真，其中有些分析软件可直接集成到了 3D 设计软件包中；很多设计改动和测试可以同时进行；先前存在的设计也可以更容易地被重复使用。

EFAB 的样机制造过程一般也比传统 MEMS 的样机制造过程要快。一般不需要花时间开发和验证制造工艺，除非这种器件要求开发一种新的材料，或者要对标准工艺进行修改；采用一套已经通过检验的生产工艺，那么通过这种工艺实际得到的器件与设计的样机是相符的。其次，样机制造过程比较快，是因为每一层制造所需要的步骤比较少，且电镀的淀积速率一般要比化学气相淀积（CVD）和物理气相淀积（PVD）要快。根据有效的生产能力，一般情况下 20 层结构的原型制造，从设计出来算起需要 3 ~ 4 周的时间。由于 MEMS 很小，则通过再加工和修剪来改正设计上的问题是非常困难的，因此通常需要再设计和再制造；为了容许这种阻碍，可论证的 MEMS 的原型制造甚至需要比大多数的宏观器件的原型制造得更快。

最后，EFAB 通过加快设计原型制造的周期以利于设计的优化。如前所述，通过允许将各种设计的改动在一次样机制造中制造出来，这样设计的优化更像是一个平行的过程而不是严格的顺序过程。

6.2.7 成本

最后，但也是最重要的是，器件通过 EFAB 制造的成本要比通过传统的 MEMS 工艺制造的低，几个基本的原因如下所述。首先，只要使用不需修改的标准 EFAB 工艺和材料集，开发制造工艺的成本（最后分摊到每个器件上成为其成本的一部分）便可以被排除。在写本文时，很多实用的器件不需对工艺进行另外的开发，就已经可以进行制造，随着 EFAB 工艺能力的发展，更多材料将加入到材料库中，需要对工艺和材料的开发的需求也会越来越少。

第二，EFAB 制造所需的材料和设备的成本要比其他大多数 MEMS 工艺的低。如电镀设备要比 CVD 和 PVD 设备便宜，镀镍的电镀液和相应纯度要求的阳极每公斤的价格比单晶硅和多晶硅淀积中所用到的材料的要低。

第三，EFAB 技术的 3D 特点，使得生产工艺中不需要组装——将要在下部分中和封装成本一起进行讨论。

6.3 EFAB 技术

图 6-7 展示了 EFAB 技术的高级工艺流程，从设计到最后完成的器件。工艺通常由 3D

CAD 设计和（可选）仿真开始，生成一个描述器件或组合体几何结构的 STL 格式的文件。将 STL 文件输入到一个称为 Layerize 的微制造开发软件，软件对几何体的横截面进行数学计算。Layerize 输出一个或者多个包含器件每一个横截面几何结构的 GDSII 文件和一个包含相关制造参数的"FAB"文件。如果使用者更喜欢在 2D 下使用这些功能，Layerize 也可以输入一个 2D 的设计，规划出 GDSII 格式的文件。然后通过传统的图形化设备，GDSII 文件被用来制作一个或者多个光掩膜版。这些光掩膜版可以用来制作即时掩膜版，如果它们被用于选择性沉淀或在选择性沉淀中采用光刻胶，那么光掩膜被直接提供给 EFAB 分层工艺。然后使用光掩膜或者即时掩模、衬底、消耗性材料和输入的 FAB 文件，进行 EFAB 分层工艺（由每一层重复的一系列步骤组成）。图 6-8 所述为基于即时掩膜和基于光刻胶的 EFAB 技术分层工艺的步骤。当所有的层都制作出来后，对所得的结构进行后工艺处理来去除牺牲材料，把单个的器件集合制作在晶片上，如果有要求，需进行封装。

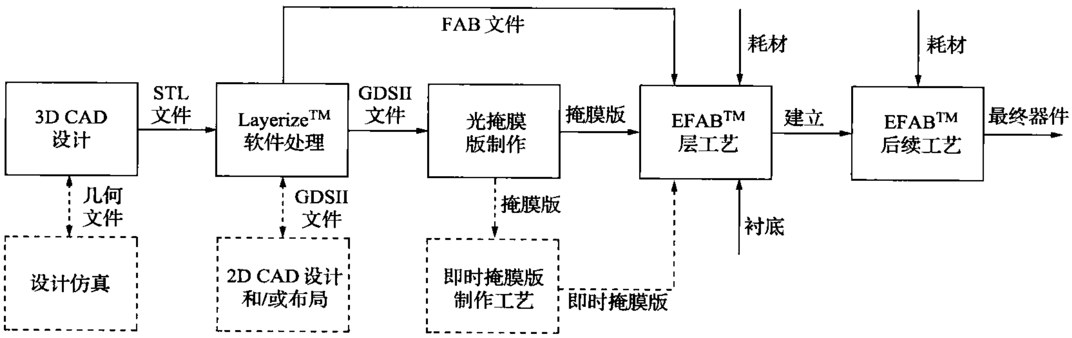


图 6-7 EFAB 技术工艺流程，从设计到最终器件

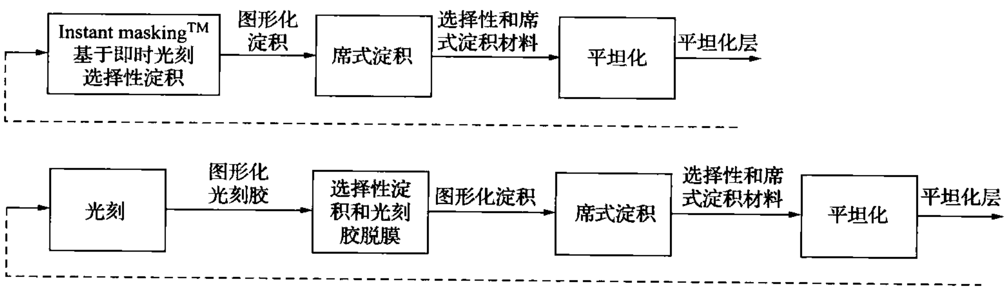


图 6-8 基于即时掩膜工艺或光刻胶工艺的 EFAB 层工艺

6.3.1 具体工艺

6.3.1.1 3D CAD 设计和仿真

对于 EFAB 的设计，通常可以通过各种各样的 3D 机械 CAD 软件来完成。其中最常用的是 Solidworks 和 Pro/E 软件；然而，事实上所有的 3D 软件都可以用实际工业中的标准格式——STL 文件格式输出几何结构来驱动快速样机系统，就像那些基于立体印刷、3D 压印、熔融淀积的建模。设计者对一个 3D 的实体模型进行操作，通过监视器，从任何想要的角度对微器件几何结构进行连续观察，并可以立刻观察到操作的结果（如增加一个凸台，形成

一条窄口，改变一个尺度）。由于最终的微器件是通过多层叠加形成的，因此设计者通常需要记住每一层对最终设计的影响，可能在沿着 Z 轴方向上设定跟每一层厚度相同的尺寸。在设计过程中或者之后，也可以将各种 3D 格式向 3D 分析软件——其中有 ANSYS 和 COSMOSWorks——输出几何结构（除非这些组件集成在 CAD 软件之中），用于对物理性状进行模拟仿真。分析软件可以针对很多物理领域包括机械、热、电磁、静电以及流体动力学，在一些情况下，还包括这些领域间的相互作用进行模拟仿真。通常根据仿真结果会进行再设计，最后得到最终的设计。从这点上说，会输出一个或者更多的 STL 文件代表单一器件或者系统，或是要共同制造的几个器件。

6.3.1.2 分层

将 STL 文件读入基于 Windows 操作系统的 Layerize 软件，然后设计者会设定一些参数，其中有器件取向和建造轴（Z 轴）的相对方向；每一层的厚度（在可接受的范围内，每一层的厚度可以独立设定）；器件需要复制的个数；分割道的宽度。然后，Layerize 确定 CAD 几何结构的取向，并计算特定厚度的各层横截面的几何形状。软件会显示横截面的几何形状，允许使用者检查是不是有违反设计规则或其他的一些错误。根据输入的度量，Layerize 软件还可以修改，并结合结构来补偿在 XY 平面上的精度误差。然后软件会自动对跟有效的光掩膜区域相对的晶片进行布局（包括 ID 标记），复制经过计算的所期望的几何结构，考虑到设定的分割道的宽度，显示最后的光掩膜布局。最后，Layerize 输出两种不同类型的文件。第一种是单个或者多个代表用来制造结构体的光掩膜几何结构的 GDSII 文件。对于这些文件，Layerize 用跟 GDSII 语言兼容的格式来处理器件设计中所固有的复杂拓扑结构。第二种类型是 FAB 文件，包含了在 EFAB 分层工艺中所需要用到的一些信息，包括每层的厚度和光掩膜版的使用顺序。

6.3.1.3 光掩膜版的制造

将 GDSII 文件发给光掩膜版服务部门（如 Toppan Photomasks，Photo science），用这些文件来驱动基于激光或电子束的版图制造设备，来制造光掩膜版，一般是在石英衬底上制作铬版。

6.3.1.4 即时掩膜版

如果使用光刻胶工艺，那么此时就不能进行下一步的工艺。然而，如果计划使用即时掩膜版（见下文），就可以采用基于光掩膜版的光刻技术工艺来制造即时掩膜工具。有一种基于微成模技术的制造即时掩膜版的方法，如，在衬底上淀积一层厚胶，用光掩膜版曝光，然后显影，产生一个两层的和光掩膜版几何结构相同的模具。然后将液体的弹性体涂在模具上，再用金属阳极和弹性体接触，挤压出多余的弹性体。之后弹性体硬化之后便可以去模。用这种方法，只要用两天时间便可以通过一个光掩膜版制作出所有需要的即时掩膜版，然后加入到 EFAB 工具组中。

6.3.1.5 使用光刻胶工艺的选择性淀积

选择性淀积可以通过采用传统的光刻胶工艺和穿过掩膜电镀相结合的方法得到。可以使用液体或者是干的薄膜光刻胶。步骤包括衬底清洗、涂胶、去除边缘液珠（对液体光刻胶）、低温烘胶（对液体光刻胶）、通过掩膜版曝光、显影和高温烘胶（对某些液体光刻胶）。有些光刻胶可能还需要等离子处理来去除显影剩余的光刻胶。然后穿过光刻胶上的开口在衬底上镀上金属，剥离光刻胶，剩下图形化的金属镀层。在 EFAB 工艺中，使用光刻胶

要考虑的包括侧壁质量（如角度和光滑度）、特征尺寸和胶的最大厚度。

6.3.1.6 通过即时掩膜工艺得到的选择性淀积

即时掩膜版工艺和光刻胶工艺相似，就是使用光刻工艺制作出包括淀积图形的掩膜版，并允许材料同时在整个层上进行淀积。然而，跟前面所提的光刻胶工艺不同的是：①即时掩膜工艺允许光刻工艺部分和器件制造工艺部分分开来。②允许在元件制造之前将需要的掩膜版一批制造，而不是在元件的制造过程中进行制造。③掩膜版具有再次使用的潜在价值。不需要在每一层上重复光刻工艺，即时掩膜工艺形成了自动、独立的 EFAB 工具组。这个将在下文中进行讨论。

即时掩膜工艺类似于在纸上进行平板印刷。后一种工艺先制作印刷版，其表面上的图形跟想要的图形镜面对称。然后上墨，在纸上一压，移去之后便可以得到想要的图形的墨迹。用即时掩膜工艺，掩膜工具表面的图形跟在衬底上制造得到的想要的金属淀积分布图形呈镜面对称。即时掩膜工具浸在电镀浴中，跟衬底相对并在上面施压，使其压在衬底上（见图 6-9a）。

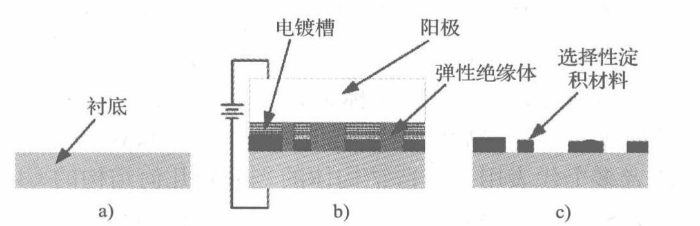


图 6-9　用于选择性电淀积的即时掩膜工艺

当衬底和工具匹配后，在阳极和衬底之间加上一个经过计算的电流，来提供指定的电流密度，并计算控制电镀时间得到指定厚度的镀层（比希望的层厚度稍微大一点）（见图 6-9b）。然后移去即时掩膜工具，留下微图形化的金属镀层（见图 6-9c、图 6-10）。

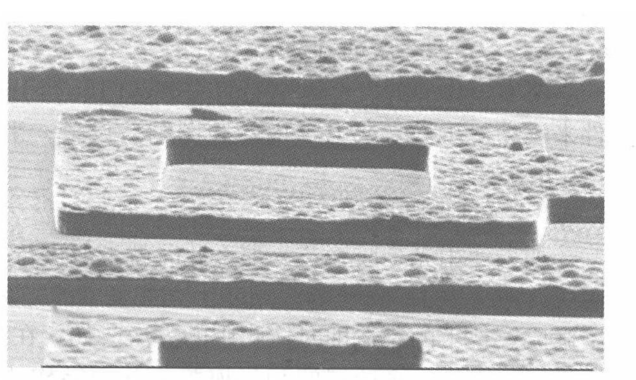


图 6-10　使用即时掩膜制作的图形化铜镀层

即时掩膜工具包括两个部分，由一层图形化的绝缘弹性体掩膜材料和跟其接触的阳极组成（见图 6-9b）。弹性体掩膜和衬底的形貌相吻合，防止材料在掩膜版开口之外的区域淀积。阳极除了通常在电镀槽中所起的作用外，还给弹性层提供机械支撑，以保持隔离的各个掩膜材料精确排列。

影响即时掩膜工艺性能的重要问题有：①淀积工艺的选择性到底如何（即在被盖住的区域是否有额外的淀积，或者毛刺）；②如何实现小特征图形的图形化，并保证边缘为锐边，没有毛刺；③如何得到厚镀层（因为一般微加工中想要的每层厚度在 2～10μm，因此若层的厚度太薄则无法被接受）；④工艺是否可靠；⑤是否可以制得坚固的即时掩膜工具。简单地说，工艺性能可以归纳如下：合理的即时掩膜版的设计和制造，掩膜版和衬底之间足

够平行，以及施加适当的配对压力可以大致上消除毛刺。按常规制造，特征尺寸宽度可以做到30μm，而20μm的特征结构已有报道，更小的尺寸已成为可能。15μm厚、特征尺寸在30μm范围内的镀层可以被制作出来。掩膜版阳极和衬底（阴极）之间的电位降跟镀层的不平整有关，必须控制好。最后，在浸入镀液后仍然可以保持很多天的即时掩膜工具，已经可以按常规制造了。

6.3.1.7　整体淀积

清洗之后，将图形化的衬底放在电镀体系中进行整体淀积。一般情况下，要镀得比层设计的厚度大一些。整体淀积之后，选择淀积形成的开口处被第二种材料填充，完成在层上的材料淀积。

6.3.1.8　平坦化

进行平坦化有几个目的。第一将覆盖在选择性淀积材料上的整体淀积材料去除。第二确定层在垂直方向（Z轴）上的精确尺寸（总厚度或者层顶部和其他相应点，如衬底的距离）。因此平坦化可以克服在电镀工艺中无法避免的在局部或者整个晶片范围内厚度不均匀的问题（通过镀得比需要的更厚，然后再平坦化以达到需要的厚度）。最后一个目的是得到一个平坦光滑的平面。这种平面，一般来说是微器件所需要的，另外，如果要用即时掩膜工艺，这种光滑平坦的平面也是得到无毛刺的下一层结构所需要的。同时平坦化可以解决有时候由电镀工艺造成的平面粗糙问题。

可以使用各种各样的研磨、抛光、化学机械抛光片、垫以及研磨浆料（如Al_2O_2，金刚石）。参数包括施加在衬底上的压力和磨盘或垫子的转速。还要提供结束点的检测方法，以便于在层达到合适厚度时停下来。根据所用的材料和设置的参数，均方根表面粗糙度可以达到100nm数量级甚至更高，并具有很好的平面度（整个4in晶片内小于1μm）。在某些应用中需要用到抛光（如光学镜面和阀门垫），可以得到更光滑的平面。特定的材料组合会表现出不同的平坦化速率，造成一种材料凹陷到另一种材料的表面下，然而，通过选择适当的平坦化材料和参数，这些情况基本上可以得到控制。

6.3.1.9　分割

当所有的层都制造完毕后，可以使用与半导体晶片工艺类似的工艺，把EFAB晶片分割开来，得到分离的器件小片。分割可以在去除牺牲层材料之前或之后进行。

6.3.1.10　脱模

一般来说，最后要将结构材料和包围嵌入其中的牺牲材料分离开来。这个工艺一般采用湿法化学刻蚀，但是也有可能采用其他方法。铜作为牺牲层材料，刻蚀速率可以达到每小时几百个微米，如对镍选择比大于500：1。较高深宽比情况下的材料也可以被刻蚀，如深度为3mm和刻蚀液接触横截面积为25μm×150μm容器中的铜被成功地刻蚀掉。

如果牺牲材料需要被去除，则必须在那些会被密封的区域留出开口，以便于脱模时与刻蚀剂相接触。刻蚀是否成功取决于需要刻蚀的牺牲材料的量的多少、刻蚀的路径的长短、刻蚀液体通过的开口的大小。刻蚀路径的长度定义为与大量刻蚀剂接触的点到需要被脱模的远点的距离。作为一般规则，如果设计的尽可能地“开放”，器件则很容易脱模。如果想要得到两种材料的结构，则可以将牺牲材料嵌在结构材料中，然后将其完全封闭，限制在里面。

6.3.2 材料

6.3.2.1 衬底

EFAB 工艺需要平整、确实光滑并且淀积材料可以附着的导体材料作为衬底材料。EFAB 工艺的衬底材料组成广泛，包括金属、陶瓷（如氧化铝）、玻璃、半导体（如硅和砷化镓）和压电材料。非导体衬底的情况下，需要在上面涂覆种子层赋予它们导电性；除了需要用来铆定器件的地方，这些种子材料最后会被去除，以防止电学器件短路。在写这篇文章时，EFAB 器件中最常用的衬底材料是镀了金属的氧化铝。通过在衬底和器件最底层之间提供一层牺牲层材料，器件便可以独立制造，即完全脱离衬底。EFAB 器件还能反向制造（即最后一层最先淀积），然后结合（通过粘接）到另一衬底上，可以在脱模前或后进行。

6.3.2.2 结构材料

EFAB 技术可以将许多在 15 ~95℃温度范围内，从水溶液中电淀积或非电淀积的材料加工成微器件。这些材料中包括很多纯金属，如镍、铜、金、银、铂、铅、锌、铁和钴；多种金属合金，如镍铁、镍钴、铜锌（即黄铜）；某些半导体，如硫化铅和碲化铋；跟金属复合共淀积得到的复合材料，如镍-聚四氟乙烯和镍-金刚石；潜在的导电聚合物［Schlesinger 和 Paunovic，2000］。有一个限制是，必须要有一种可淀积的牺牲材料，在所有层形成后，可以被有选择性地去除。其他要考虑的是要有合理的应力和淀积速率、层之间良好的结合力和平坦化的能力。

迄今为止，结构材料中引起最大关注的是镍。镍具有很好的强度和硬度，适合的抗高温和耐蚀的能力。目前在 EFAB 工艺中所用的镍结构材料的特性被归纳如表 6-1 所示。

表 6-1 EFAB 技术镍结构材料的特性

特　性	值
化学成分	$W_{Ni} > 99.5\%$
弹性模量	190GPa
泊松比	0.31
硬度	XX
屈服强度	>800MPa
抗拉强度	>800MPa
疲劳寿命	无限的@ <100MPa
热膨胀系数	13.4×10^{-6}/K
电阻系数（平面）	$6.84 \times 10^{-6} \Omega \cdot cm$
电阻系数（层间结）	<50
层与层粘附	接近体积模量

除了镍，镍-钴也是商业上可接受的 EFAB 器件材料。用银和铜材料制造的结构已有报道，但是这些材料仍不能实用。

一种和 EFAB 类似的用铜和聚合物电介质制造器件的工艺正在被开发。值得注意的是，大多数器件可以被成功地制造，但不具备聚合物电介质这种能力，因为电介质衬底和空气都可以用作电隔绝。在去除牺牲材料后，用回填的方法引入电介质是另一种选择。最后，使用

LIGA技术，EFAB结构可以被用作聚合物和其他材料的成型（如注入成型和压模成型）工具。

6.3.2.3 牺牲材料

迄今为止最受人们关注的牺牲材料是铜，用作镍以及多种其他材料的牺牲材料。铜很容易被电镀，刻蚀速率适中，相对于镍具有很高的选择比。选择铜的另一个考虑是铜具有适合的淀积应力、淀积速率和平坦化的能力。总之，刻蚀速率、刻蚀选择比、应力、电镀速率和平坦化能力是选择牺牲材料的主要标准。

6.3.3 EFAB技术的性能

表6-2归纳了商业上可接受的EFAB技术的性能和2005～2007年的发展规划。

表6-2 商业化EFAB技术的性能指标和发展规划

特　　性	2005年	2006年	2007年
层数	未知限定（展示过50μm的）		
整个器件高度	未知限定（展示过1000μm的）		
单层厚度/μm	2～50（见图6-10）	2～50	1～100
层厚度/Z方向尺寸公差/μm	+/-0.6	0.5	0.3
层与层配准精度/μm	+1.0/-1.5	+/-0.5	+/-0.3
X/Y精度/μm	+0/-1.0	+0/-0.4	+0/-1.3
最小形体尺寸/μm①	10	5	2
衬底尺寸/mm	100	150	200

①仅在X-Y层面内（与衬底平行）。独立的结构和厚层应用有局限性

6.3.4 EFAB技术与替代技术的比较

表6-3所示为EFAB技术和其他主要微制造工艺的比较。EFAB技术在一些应用上与其他可替代的方法相比，并不是最好的选择，然而在某些方面又比其他工艺更具潜在优势。

和任何制造技术一样，EFAB技术具有某些特定的限制和缺点。

表6-3 EFAB和其他微制造工艺的比较

特　　性	EFAB	体微加工	表面微加工	LIGA
真实的无装配的3D几何（未限制层数）	是	否	否	否
未使用同步辐射源器件达到几百微米的高度	是	否	否	否
所有层的层厚度/μm	50	未知	0.1～3①	2～2000
在3D CAD水平器件设计时，带自动2D版面设计和加工计划	是	否	否	未知

（续）

特　　性	EFAB	体微加工	表面微加工	LIGA
封装的联合装配	是	是（困难）	否	否
金属结构材料	是	否	是	是
电介质结构材料	否（是，对于发展中的准 EFAB 工艺）	否	是	否（仅成形）
其他结构材料（如压电材料、形状记忆合金）	是②	否	是	否
衬底	金属、陶瓷、玻璃、半导体等	硅	典型用硅	金属、陶瓷、玻璃等③
垂直壁平面公度	1.2～3.0μm（2005 年数据，将来在 0.3～2.0μm	<20nm④	未知	30～50nm⑤
最小形体	否（2007 年 EFAB 发展到的是 2μm）	是	是	否（基于商业根据）

①有时并不容易确定或者根据层与层而变化。
②结合电淀积，如 CVD、PVD 或者其他淀积工艺。
③半导体衬底由于在高能量 X 射线下曝光会出现问题。
④［Vargo et al. 2000］。
⑤http：//greenmfg. me. berkeley. edu/LIGA/right. htm。

6.3.4.1 尺寸

与大多数微制造工艺相比，EFAB 技术能够制造很高的结构，如图 6-11 所示，然而，高于几毫米的器件用 EFAB 技术来制造并不经济，除非没有可替代的制造技术可以提供需要的复杂几何结构或材料特性。

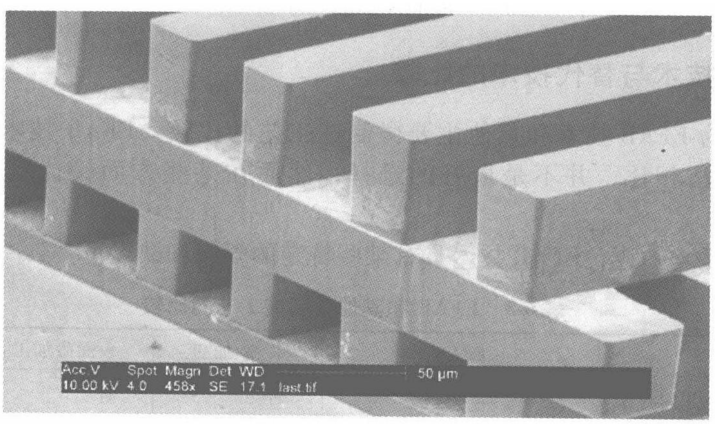


图 6-11　由厚层组成的 EFAB 结构（从底部到顶部：12μm、30μm、40μm 和 50μm 厚）

6.3.4.2 几何结构

与大多数微制造工艺相比，EFAB 技术在几何结构上极其灵活。然而，由于需要去除牺牲材料导致在几何结构设计上有一些限制，但是比不用牺牲材料的限制还是要少得多。

6.3.4.3 材料

当与表面微加工相比时，基于电镀的工艺对于材料的选用更加严格，因为极其广泛的材料都有可能使用物理或者化学气相淀积的方法来淀积。然而，EFAB技术允许电淀积和非电淀积工艺的结合，在需要的地方与添加的材料（如氧化物、压电材料和形状记忆合金）进行集成。

6.3.4.4 最小特征

在写这篇文章时，EFAB技术在*X-Y*平面上的最小特征为10μm×10μm，与其他可替代的工艺相比，要大好几倍。然而，根据EFAB的发展规划，到2007年，其最小特征会达到2μm。同时，应该注意到的是，因为EFAB工艺能够淀积多层厚结构，器件的底部会比通常没有硬度下降的情况时要厚，因此要回避这种情况，在很多时候会需要更小的特征。然而，利用EFAB可以制作多层结构的特点，能够在结构之间得到很小的细缝，如各个结构可以在不同的层上按预先排好的版图制造，然后以大规模并行形变的方式使它们共面。

6.3.5 EFAB设备

EFAB工艺可以在传统的净化室环境中，使用一套分别独立的工艺工具（用来电镀、平坦化、检查等）来进行。或者，使用即时掩膜，工艺就可以全自动化进行，独立的工具组在计算机的控制下执行所有的步骤。一些EFAB系列工具已经用微制造的方法制得，最新的系列工具如图6-12所示。图中的工具是为样机制造所设计的，容纳一个21mm的晶片和多个100mm的即时掩膜。它被安装在工厂的地面上，里面为100级，本质上是“盒子里的净化室”。

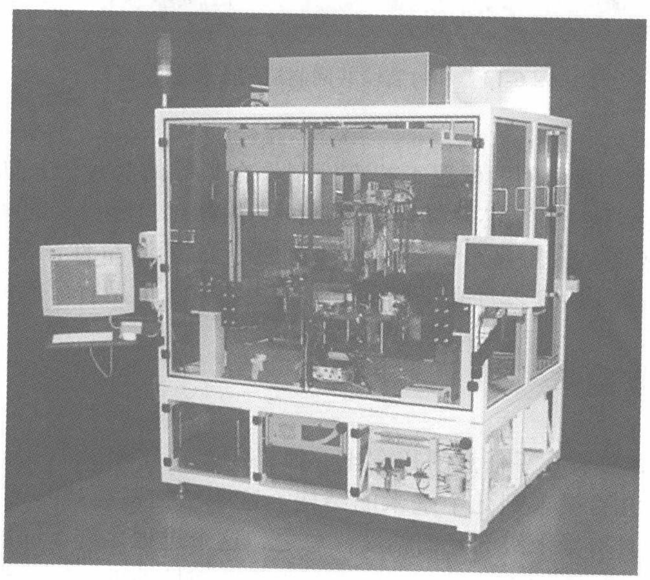


图6-12 独立、自动的EFAB工具群

6.3.6 未来的EFAB技术性能

EFAB技术的持续发展除了工艺改进和已经讨论过的一些新材料外，还包括一些新的功

能，其中一些是用微制造的方法开发出来的。新的功能包括以下这些。

6.3.6.1 多元材料

这是使用多种材料制作结构时所想要的。最简单的情况是，不同的层可以使用不同的结构材料；这个过程可以直接进行。而较复杂的情况是，在同一层上使用一种以上的结构材料；这样的层结构，工艺对每一种想要添加的材料通常需要进行一个额外的选择淀积步骤。比如，如果在给定的层上需要三种结构材料（其中一种是牺牲材料），就可以用三次选择性淀积和一次席式淀积。

6.3.6.2 自组装

作为一种 3D 工艺，EFAB 技术可以用来同时制造封装——或者最少是封装的部分——包围着器件。图 6-13 所示为这种能力的一个简单例子，封装的围墙和里面的电容一同制造。这种封装通常需要另一个部件，如一个盖子，来完成它。EFAB“自组装”可以在晶片级进行，每一个小片上包含它自己要封装的器件，提供了一种大大减少器件总成本的方法。

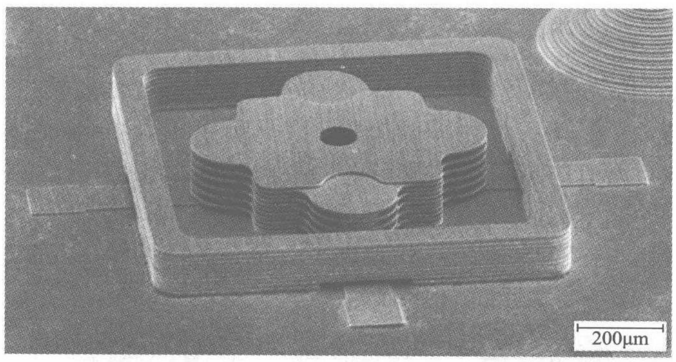


图 6-13 和封装墙共同制造的多层电容器

6.3.6.3 IC 集成

EFAB 器件可以依靠所采用的低温工艺直接制作在半导体晶片上，如 CMOS 或者 GaAs。片上集成与使用电缆结合或倒装芯片来连接分散的小片相比，所具有的优点包括：减少封装的尺寸，更低的电容、电感和超声，提高大阵列器件的可测量性，潜在的更高的可靠性（更少的互联）。其他将 EFAB 器件和半导体小片集成的方法也是有可能的。

6.4 EFAB 的应用

综上所述，EFAB 具有几乎任意的长宽比。如果需要，几十层 10μm 或者更高的层结构可以用来制作高度从几百微米到几个毫米的结构。这些结构甚至比很多 LIGA 结构还要高，每一层上不同的图形具有微米级的几何精度。总之，这个过程允许不同尺度混合进行，超出那些熟悉体微加工或表面微加工的设计者的直观想象。惯性器件可以将极大的标准质量块和极高密度充满的电容极板组合在一起。执行器可以产生比平常设计的 MEMS 大得多的力。RF 系统可以制成全三维的无源共轴互联；所有这些甚至更多的器件可以一个挨着一个同时制造。设计者有这样的自由，可以考虑器件的理想形状而不是通常的形状。

在 MEMS 中，静电梳状结构是常用的执行器结构，一般用来实现位移-力的转换。图

6-14所示为用不同工艺制得的梳状驱动器，图 6-15 所示为所得到的力和电压的关系。执行过程表明：用表面微加工技术制得的执行器深度较小，梳齿间距也较小；用体 DRIE 硅刻蚀工艺，得到的执行器具有适中的深度和适中的梳间距；LIGA 具有很深的特征和相对较大的梳齿间距；EFAB 技术则可以将极高的深宽比和小间距结合起来。读者可能怀疑：EFAB 技术的优点是否只表现在高电压范围（图表右边的部分），但是所有这些执行器所提供的驱动力和电压的平方成正比，因此，图中曲线的趋势是不变的（只是驱动力增大了），更大的驱动力有更大的应用范围，如驱动继电器、给微泵和手术工具供能等。

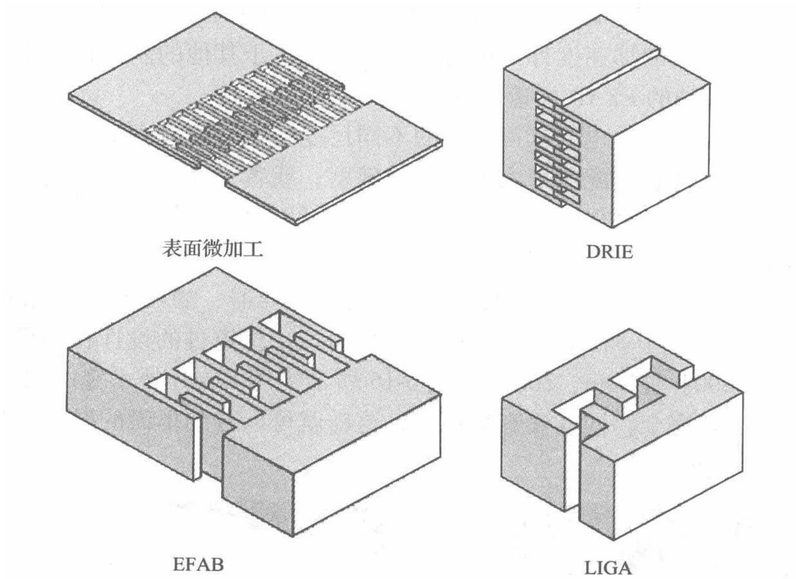


图 6-14 各种梳状驱动器的实现。有效驱动力（或电容敏感度）如表 6-3 所示，显示使用 EFAB 技术可以获得高的能量密度

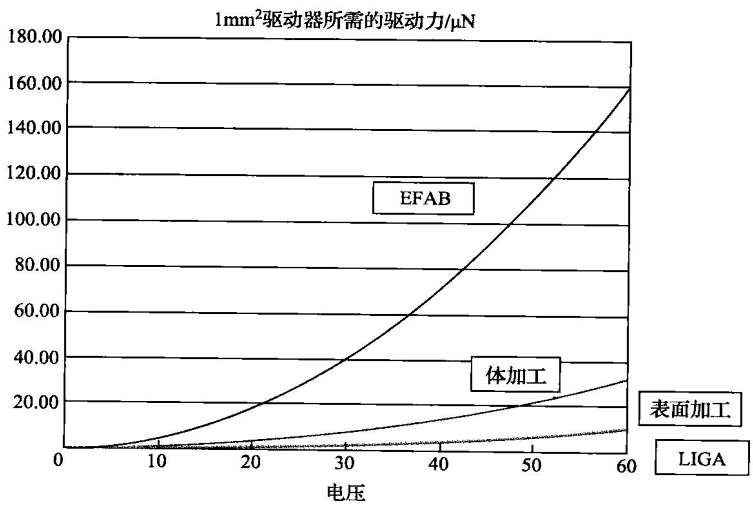


图 6-15 采用不同制造工艺制作的底部为 1mm × 1mm 的梳状驱动器的驱动力和电压的关系

这些电容式传感器是使用 EFAB 技术获得较灵活的传感器的实例，它可以提供 20 倍以上的驱动力且具有较高的灵敏度。在 EFAB 器件设计中，多次发现由于从传感器接受到太多的信号，输出电容的变化会淹没有用的电信号。

对于惯性传感器有同样的一些优点。标准质量块可以做得非常大，通常比体刻蚀器件还要大（由于高度比较大，以及所用材料的密度要比硅大四倍左右），这个可以跟前面例子中提到的高电容结合在一起。这两种单元可以跟几乎任意形状和任意纬度的弹簧共存，让设计者来决定将元件安置在哪里和如何制成各种各样元件。如果想用标准质量块来制作支撑、传感、驱动或者其他一些部件，以便于控制质量分布，EFAB 工艺可以提供另外的时机。另外，同时制造横向和竖向的加速度计是可行的，这一点对于其他的制造技术来说往往是一个挑战。图 6-3 所示为多轴的 EFAB 加速度计。

压力传感器以及类似器件也能从可实现的不同尺度结构的混合中受益。一个简单的膜压力传感元件可以与精细传感器配对来大大提高灵敏度，或者，通过减少柔度来扩大传感的范围或提供更加刚性的结构。可得到的更复杂的结构还可以提供附加的特性，如自检测或者对诱导应力进行局部检测，来补偿器件。

通过制造复杂的全 3D 的共轴结构，如传输线、耦合器、滤波器、移相器以及类似元件，射频 MEMS 可以受益于 EFAB 几何结构上的自由性。报道过的设计在小尺寸时显示出很高的性能［R. Chen 2004 和 Reid，2004］。图 6-16 所示为用 EFAB 技术完成的三极 Ka-band 波段滤波器。它显示得很完全，同样没有最顶层，这样就可以看到里面的导体。整个器件被放置在直径为 8mm 的圆圈中。

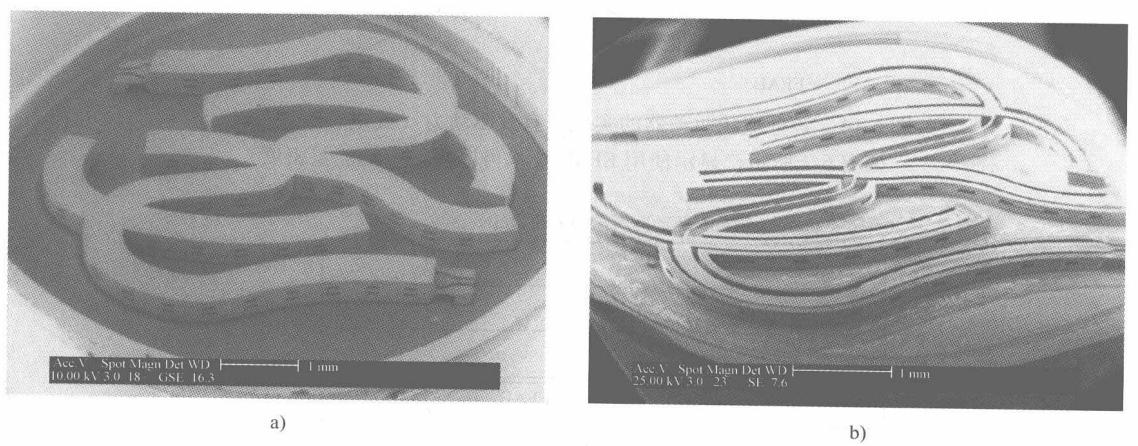


图 6-16 三极 Ka-band 波段滤波器实现共轴结构，整个滤波器以 8mm 直径进行封装

a）有最顶层 b）无最顶层，显示了中心导线

这些例子仅仅展示了通过改变完全 3D、任意深宽比的工艺使设计者用来提高器件性能指标的一些方法。同样还有一些可以用 EFAB 工艺，而不能用先前工艺来制造的器件的例子。其中一个例子就是中尺度力学，如图 6-1 所示的螺旋形弹簧。像这种器件（和一些更复杂的弹簧集合体）的制造可以达到几毫米，特征精度达到几微米。因此，这些器件成为连接宏观系统和微观器件之间的桥梁。另一个例子是，制作包含高电导率线圈和高电磁透过性元件的电磁微器件。这些器件的例子有：电动机、螺线管执行器和用来传感位移的微尺度可变差动变压器（LVDTs）。

参考文献

[1] Chen, R.T., Brown, E.R., and Bang, C.A. (2004) "A Compact Low-Loss Ka-Band Filter Using 3-Dimensional Micromachined Integrated Coax," in *Proc. IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems*, 25–29 January, pp. 801–4.

[2] Cohen, A.L., Zhang, G., Tseng, F.G., Frodis, U., Mansfeld, F., and Will, P.M. (1999) "EFAB: Rapid, Low-Cost Desktop Micromachining of High Aspect Ratio True 3-D MEMS," *Technical Digest, 12th IEEE International Conference on Microelectromechanical Systems*, 17–21 January, Orlando, Florida, pp. 244–51.

[3] Reid, J., and Webster, R. (2004) "A 60 GHz Branch Line Coupler Fabricated Using Integrated Rectangular Coaxial Lines," in *IEEE MTT-S International Microwave Symposium*, 6–11 June, pp. 441–44.

[4] Schlesinger, M., and Paunovic, M., eds. (2000) *Modern Electroplating*, John Wiley & Sons, New York.

[5] Vargo, S.E, Wu, C., and Turner, T. (2000), "Reactive Ion Etching of Smooth, Vertical Walls in Silicon," in NASA Tech Briefs, 24, no. 10.

第7章　单晶SiC MEMS制造、特性与可靠性

Robert S. Okojie
NASA Glenn Research Center

7.1　引言

在钻井、汽车和飞机的发动机中，对高温传感器有大量需求，特别是在200～600℃间进行压力监控的压力传感器及其处理电路［Alexander's Gas 和 Oil Connections，2003，Matus 等人，1991］。由于在高温驱动下的金属扩散会引起金属半导体接触的退化、引线键合失效等［Khan 等人，1988］，所以传统的硅压力传感器很难在高温环境中稳定工作。虽然，SOI 器件的工作温度可以扩展到400℃左右［Tyson 和 Grzybowski，1994］，但是，500℃以上时，硅发生热塑形变又限制了硅 MEMS 器件的应用［Huff 等人，1991］。为了保证在高温下工作的连续性和稳定性，目前商业化的硅和压电陶瓷的压力传感器普遍采用复杂而昂贵的封装技术（比如空气或水冷却波导管等），这不但增加了成本和难度，也大大增加了器件的体积和重量。综上所述，要想得到能在高温下稳定工作且成本较低的器件，采用比硅更可靠的材料势在必行。

长期以来，SiC 是公认为的高温半导体材料［Neudeck 等人，2002］，其出色的电学特性（宽紧带、高击穿电场，低载流子浓度）使得它成为高温电子器件的首选［Pearson 等人，1957］。表7-1给出了6H-SiC 和硅材料的相关电学和力学特性比较，可以看出，SiC 在高温下具有非常出色的热、力学性能，其压阻系数也较好，这为制造适于高温环境下的 SiC MEMS 传感器提供了保证。

表7-1　α（6H）-SiC 和硅的性质比较

特性	硅	6H-SiC
带宽/eV	1.12	2.9
熔点/℃	1420	>1800
击穿电压/（$\times10^6$V/cm）	0.3	2.5
弹性模量/GPa	165	448
热导率/［W/（cm·℃）］	1.5	5.0
电子饱和速度/（$\times10^7$cm/s）	1	2
最高工作温度/℃	300	1240

SiC 有多种晶体结构，常见的有六边形的4H-SiC 和6H-SiC，立方体 SiC（也称为3C-SiC 或 β-SiC）。4H-和6H-SiC 的主要区别在于 Si-C 双粒子层的堆叠次序、单元原子数，以及晶格常数的不同［Park，1998］。六边形的单晶片一般是通过升华法在大晶锭上生长，然后切片的，现在最大的商用晶片直径达76mm。通过化学气相淀积可以在单晶衬底上得到不同厚

度和注入剂量的（通常 n 型注氮，p 型注铝或硼）的外延层，来满足不同器件的需求。

从电学特性来分析，4H-和 6H-SiC 的带宽分别为 3.2eV 和 2.9eV。由于 3C-SiC 的体生长工艺技术不成熟，所以这类器件还没有真正实现商业化应用，目前在该领域的开创性研究正在积极进行中，毕竟这类材料有可控的高电子迁移率，适合制作开关等高频器件。3C-SiC 在硅衬底上的异相外延 CVD 可以生长数微米厚的外延层，但是，Si/3C-Si 界面上存在约 20% 的晶格失配，致使异相外延层出现位错缺陷，这大大影响了此类器件的性能，此外，3C-SiC 内部的缺陷和窄带宽（2.3eV）限制了其在高温 MEMS 传感器领域的应用。

从 20 世纪 90 年代开始，SiC MEMS 压力传感器的研究得到了迅速发展［Okojie 等人，1996，Berg 等人，1998，Mehregany 等人，1998］。本章主要讨论近年来在 SiC MEMS 压阻式压力传感器方面取得的成果，它也代表了采用同样原理的 SiC 加速度计和流量计等传感器。本章分从五个部分来讲述这一新技术当前和将来所面临的挑战，以及科研工作者这些年为克服这些困难所做的努力。

7.2 节重点介绍单晶 SiC 的制造原理，包括光电化学腐蚀（photoelectrochemical etching，PECE）和传统的电化学腐蚀（electrochemical etching，ECE），以及制作电阻和振动膜的重要腐蚀参数。SiC 深反应离子刻蚀（deep reactive ion etching，DRIE）工艺将会在后续章节讨论，这里只介绍相关的背景。在应变传感技术中，器件的输出是量规因数（gauge factor，简称 GF 因数）和阻抗的函数，7.3 节讨论了 SiC GF 因数的特征及其对温度的依赖性。接触点金属化的稳定性对高温传感器来说至关重要，7.4 节提出 SiC 电子器件和传感器成功实现欧姆接触局部热稳定的方法。7.5 节主要讲述传感器的测试和性能表征。最后，7.6 节详细介绍了对最新的 SiC 压力传感器［Beheim 和 Salupo，2000］的可靠性评价，该传感器采用 DRIE 工艺，而且通过金属化和封装等措施提高了器件的性能。

7.2 6H-SiC 光电化学制造工艺

电化学腐蚀（ECE）工艺是一个传统的阳极氧化过程，通过施加高电压或者大电流来刻蚀材料。光电化学腐蚀（PECE）和 ECE 的主要区别在于 PECE 电子空穴对有光子产生。在 PECE 和 ECE 过程中，被刻蚀的衬底都作为阳极。PECE 工艺适合于要求比较苛刻的浅槽和各项异性腐蚀，比如制作单臂电桥的电阻时，PECE 腐蚀就能够减小各向同性腐蚀所带来的钻蚀，从而保证得到一致性很好的电阻，避免由于电阻不均匀而引起的不平衡以及重复性问题。

这是因为 SiC 的化学惰性很强，传统的湿法腐蚀对它无能为力，所以单晶 SiC 的深刻蚀只能通过 ECE 和 DRIE 工艺实现，高电压或大电流的 ECE 工艺可达到很高的刻蚀速率。在制作单晶 SiC 压阻传感器时，一般要全面地考察 n 型 SiC 外延层的腐蚀特性，从工艺可行性的综合考虑出发，工艺中一般做如图 7-1 所示的两层外延，第一层外延层是 p 型，作为电化学腐蚀的停止层，第二层是 n 型导电层，做电阻敏感元件，有了这层停止层，采用 ECE 工艺可以在 n 型衬底上以很高的刻蚀速率得到 200μm 深的空腔，同时也加工出了振动膜。在第二层作为敏感元件的外延层，优先考虑高剂量 n^+ 型注入而非低注入的 n 型外延，这是因为它在全温区内与温度相关的电阻较低，但是其灵敏度较弱，可见，这是一个折中方案。

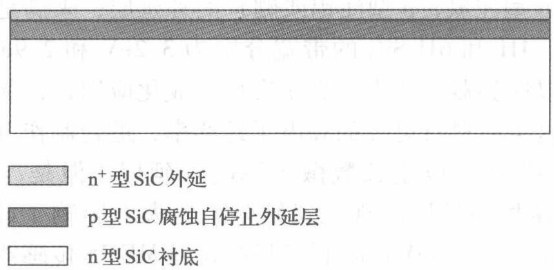


图7-1 在光电化学腐蚀（PECE）中常用的双外延层SiC衬底

制造这类SiC振动膜传感器，也可以采用可控的刻蚀工艺来减薄硅片，从而形成背腔，刻蚀速率控制在1μm/min是比较理想的。Okojie等人［Okojie，PhD Thesis，1996］在稀释的HF酸中使用ECE，在n型和p型6H-SiC上制作了大于100μm深的空腔，这是一种形成多孔层的工艺，其多孔性质决定于HF的浓度和施加的电流密度或电压，对于低浓度的HF，阳极氧化能产生质地松软的多孔SiC层，然而在高浓度的HF中，产生的多孔SiC硬且孔隙度小，由于多孔层的表面积较大，所以会增强多孔层内部的氧化反应，接下来置于缓冲氢氟酸（BHF）中，可以去除刚刚氧化的多孔层材料，从而露出背腔。

在n型SiC中，若施加的阳极电压（SiC作为阳极电极）足够大，使得在SiC/电极界面的空间电荷层发生击穿，则可能会形成电化学腐蚀（ECE），此时，SiC/HF界面的电子注入到半导体中，从而发生溶解反应，其击穿电压大小决定于半导体的掺杂浓度和电解液的浓度。下面是两个n型SiC的电化学腐蚀（ECE）实验。①0.625% HF，双电极电池（SiC-阳极，铂-反电极）阳极处理，氧化后去除多孔层；②0.625% HF，三电极结构（SiC阳极，铂-反电极，标准甘汞参考电极）阳极处理，氧化后去除多孔层。

在第一个实验中，平均腐蚀速率是0.3μm/min，第二个实验的是0.8μm/min。可见，两个实验都表明n型SiC的腐蚀速度很快。两个实验使用的平均电流密度是$J_{av}\sim100mA/cm^2$，在此电流密度下，若是只发生腐蚀，速率还应该更快，这说明实验中还存在其他反应（比如水解反应），消耗了部分阳极电流，此外，反应中释放的气体也会阻挡反应的进行，从而影响腐蚀速率。

以上电化学腐蚀（ECE）实验对掩膜材料的要求较高，在稀释HF中，掩膜必须对HF浓度不敏感，而且在阳极氧化过程中掩膜不能发生电解反应，否则会干扰腐蚀过程。我们考察了铂和氮化硅这两种材料，铂能耐住HF，但是在施加较大阳极电压的情况下会产生气泡，导致腐蚀不均匀；氮化硅是绝缘体，虽然不产生气泡，却不能完全抵抗住HF腐蚀，因此需要计算氮化硅掩膜的最小厚度，从而避免掩膜的完全剥离和SiC表面的腐蚀。

综上所述，在电压为12V的条件下，SiC电化学腐蚀的主要结论如下［Okojie，PhD Thesis，1996］，

1. 2.5% HF中的腐蚀速度快于0.625% HF。
2. 2.5% HF的腐蚀会在SiC表面产生深凹坑或突起，但在0.625% HF中观察不到这样的情况。凹坑的产生是由于在SiC表面的微孔道周围发生的电化学反应要比其他地方的剧烈。
3. 0.625% HF中腐蚀的表面要更光滑，且腐蚀的均匀性更好。

在实验中，SiC 薄膜的表面会随机形成 10 ~ 50μm 不等的小丘，这会导致应力分布的不均匀，进而影响传感器件的工作，尽管导致小丘出现的原因没有完全确定，但是有实验事实表明这与高腐蚀速率下气泡的产生有关。

SiC 晶片上存在微孔道，会导致在某些局部区域出现电流浓度集中，因此造成在缺陷周围发生选择性腐蚀，形成腐蚀凹陷。尽管使用了 ECE 工艺，高掺杂 n 型 SiC 的腐蚀电压要远大于 p 型 SiC，但是，欧姆接触只做在 n^+ 型 SiC 外延层（见图 7-1），且能在 pn 结处实现腐蚀停止，这是因为，施加在 n^+ 型 SiC 层上的正阳极电压使 pn 结反偏，因而阻止电流从 p-SiC 外延层下面通过。为了实现腐蚀自停止，pn 结的击穿电压要大于 n^+ 型 SiC 外延层的腐蚀电压。同时，p 型层的掺杂浓度要远小于 n^+ 型 SiC 外延层，从而减小隧道电流发生的机率[Shor 等人，1993]。

SiC PECE 工艺制作电阻常采用如图 7-1 所示的双外延层 SiC 衬底，即在 n 型 SiC 衬底上化学气相淀积 5μm 厚的轻掺杂（$3\times10^{8}\text{cm}^{-3}$）的 p 型外延层，接着再生长 2μm 厚的 n^+ 型 6H-SiC 层，随后在这层 n^+ 型 SiC 上淀积金属镍，并光刻成圆形完成欧姆接触的金属化，这样就能在 PECE 过程中控制阳极电势。再溅射一层铂覆盖住欧姆接触的金属和整个 n^+ 型 SiC 外延层，而与外延层直接接触的铂图形化为回绕形电阻元件。同时，铂也可作为腐蚀掩膜，在 PECE 过程中，回绕形电阻的形状可以被转移到 n^+ 型 SiC 上。接触电极引线被引线键合到铂与镍欧姆接触直接接触的部分，然后薄层蜡覆盖于欧姆接触电极上。整个晶片浸没到稀释的 HF 电解液中，注意要保持腐蚀面向上。接下来，这个面被置于 UV 光源的照射之下，此时的阳极电势设置在 $1.7U_{\text{SCE}}$（Standard Calomel Electrode：SCE，是要测量的阳极电压的参考电极）。在这样的条件下，n^+ 型 SiC 外延层暴露的部分被光电化学腐蚀掉，而在回转形铂掩膜下面的部分未被腐蚀。阳极处理过程之后，蜡在丙酮中除掉，然后把王水和盐酸以 50：50 混合，就能剥离铂掩膜和镍欧姆接触。剥离之后，转移到 n^+ 型 SiC 外延层的电阻形状就可以显露出来了。

典型的 PECE 电流和时间曲线如图 7-2 所示，对于实验中使用的外延层厚度，在前 5min 时，光电流达到最大，然后由于气态副产物的释放产生气泡，使得电流迅速下降。曲线上第二个峰值出现在第 12min，此时气泡缩小，电流逐渐减小。开始电流的增长是由于在腐蚀的初始阶段电子空穴对（EHPs）迅速产生，这些 SiC 表面附近的载流子可以参与电化学反应过程。

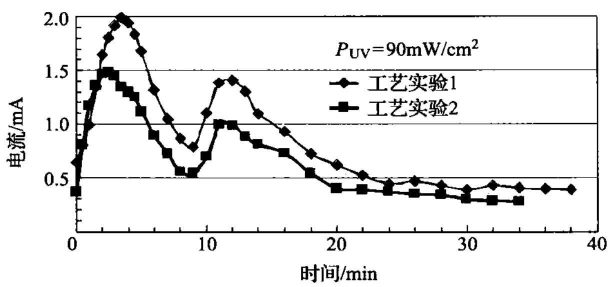


图 7-2 稀释 HF 电解液中 6H-SiC 光电化学腐蚀的电流密度-时间曲线。两个阳极氧化 I-t 特性表明只要欧姆接触还存在，工艺就一直可以重复

多种机理的结合会导致电流的逐渐衰减，如图 7-2 所示。在腐蚀工艺中，反应物会通过正在形成的多孔 SiC 的扩散到体 SiC 的表面，同时反应生成物也会扩散出去。所以，随着多孔 SiC 层厚度的增加，反应物和反应生成物的转移也会慢下来，因而反应速度会减慢。而且，多孔 SiC 会遮住体 SiC 接受 UV 光线的照射，使得能维持反应速度的电子空穴对（EHPs）也会减少。

一旦腐蚀到达 p 型外延层的下面，材料由 n^+型 SiC 突变为 p 型 SiC，导电特性发生突变，腐蚀就会停止。因为大多数电场被限制在 n^+型 SiC，而且施加 $1.7U_{SCE}$阳极电压会使 pn 结反偏，微弱的泄漏电流会通过 p 型外延层，转移到电解液表面参与腐蚀过程的反应。由图 7-2可以看出，实验结果是可重复的。

在腐蚀中，n^+型 SiC 外延层的腐蚀速率依赖于 UV 密度和外延层掺杂浓度，增加 UV 密度，能产生更多的电子空穴对（EHPs），n^+型 SiC 外延层腐蚀速度加快，且在 n 型和 p 型之间腐蚀选择性更好，因为 p 型外延层中只有很少的载流子参加了腐蚀反应。

采用多孔 SiC 层的方法可以得到大于 20nm/min 的腐蚀速度。但是，在选择性腐蚀过程后，pn 结的电绝缘性会出现不稳定。为了避免出现这种情况，可以增加 n^+压阻的腐蚀时间，使得一部分 PECE 过程发生在 p 型外延层。还可以在 PECE 过程后、剥离掩膜前，立即改变 pn 结绝缘特性，从而提高绝缘的稳定性。

通常，采用二次热氧可以保证所有器件的 pn 结实现很好的绝缘隔离。如图 7-3 所示的器件，金属接触通孔用传统的光刻工艺开在氧化层上，同时缓冲 HF 使得电阻部分显露出来。随后，欧姆接触金属化通过在通孔上淀积和图形化完成来做好电连接。接着，淀积和图形化扩散阻止层，得到最终器件。

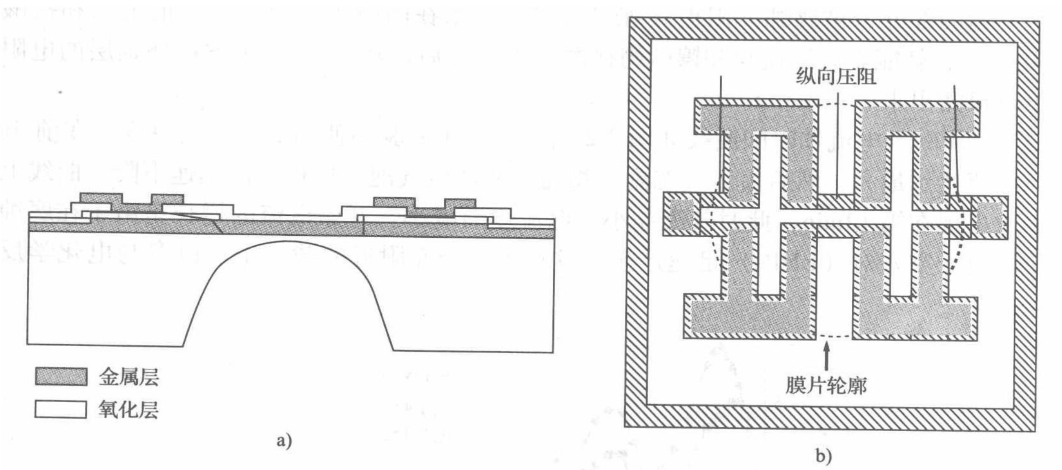


图　7-3

a）n^+外延层顶部 PECE，以及空腔背面 ECE 之后，6H-SiC 的横截面　b）n 型 6H-SiC 上已经图形化的压阻俯视图

ECE 是另一种刻蚀 n^+型 SiC 外延层的方法，如前所述，当较低的阳极电压施加在 n^+型 SiC 的欧姆接触上时，电流不能在 n^+型 SiC 外延层和 p 型 SiC 下通过，但是其腐蚀选择性没有 PECE 高，这是因为，为了提高腐蚀速率会施加大电压，从而造成泄漏电流增加。

在实验中，铂掩膜去除后，经常发现下面的电阻表面被腐蚀出凹陷，这是由于铂薄膜内

存在针孔，使得电解液渗入其中发生腐蚀，因此，确保铂掩膜的表面质量非常重要。

在PECE腐蚀的过程中，如果在n^+型SiC边缘和电解液之间施加阳极偏压，尽管施加的电压很小，不会在n型和p型外延层之间出现反偏电流，但是在n型SiC扩展边缘和电解液间存在侧向电流（也称为暗电流），会导致横向钻蚀发生。

以上这些问题，都可能导致电阻图形不均匀性。在$1.7U_{SCE}$左右的阳极电压下，使用低掺杂的n型外延层能减小横向钻蚀及其附带效应，这是由于在该阳极电压下，与UV光源产生的电子-空穴对相比，只有来自暗电流的极少数载流子才能被注入到电解液中。但是，由于压阻的量规因数决定于掺杂浓度，所以这种方法会影响压阻的量规因数和温度效应。

使用其他掩膜来替代铂，如聚酰亚胺或氮化硅上的聚酰亚胺等，这时阳极氧化反应只会发生在一定的区域内。聚酰亚胺的保形性很好，所以它会填住针孔。氮化硅不导电，在PECE过程中保持电惰性和化学惰性，能使横向钻蚀最小化。

此外，采用两次淀积的方法也可以有效减少铂中的针孔。淀积第一层铂层后，薄膜被反溅射，然后再淀积第二层铂。这样的工艺过程显著地减少了薄膜中的针孔，从而避免了腐蚀凹陷的出现。很多情况下，p型SiC层不能完全停止腐蚀，尤其是低掺杂的p型SiC，显然，在轻掺杂材料中，空间电荷区的电场不能阻止所有的光产生载流子到达表面参与腐蚀反应。此外，UV光照射在pn结上会导致比重掺杂p型SiC更大的泄漏电流。尽管阳极电势只通过欧姆接触加在最上面的n型SiC外延层，但是光致电流会通过pn结腐蚀p型SiC。为了避免这种情况发生，在p型外延层暴露于电解液中的时候，参考电压（U_{SCE}）必须降低到能缩短光致载流子漂移的程度，这样，就可以在任何掺杂浓度的n型外延层上制作电阻。

薄膜压力传感器的特性决定于压阻和振动膜的尺寸。表征圆形振动膜的两个关键尺寸是厚度和半径，半径由压力的范围和封装规格决定，是确定值，而厚度则是可控的。所以，对于振动膜式压力传感器来说，确定振动膜厚的度和形状的腐蚀过程就显得极其重要。虽然至今还没有采用SiC振动膜的压力传感器，但是得益于等离子刻蚀技术的发展，SiC微加工技术在过去十年中取得了长足的进步，使用反应离子刻蚀（RIE）能在SiC上实现选择性刻蚀，目前的刻蚀速率较低［Palmour等人，1987］，使用DRIE工艺刻蚀速率能达到1μm/min［Khan和Adesida，1999］，这为实现SiC振动膜的压力传感器提供了可能。

7.3 6H-SiC量规因数的特征

压阻效应是指施加外力导致电阻值发生变化的现象。通过测量单臂电桥在施加电压后的输出，可计算出电阻的变化值，金属的压阻效应很小，而在半导体中则要大得多，式（7-1）给出了量规因数的计算公式。

$$GF=\frac{\mathrm{d}R}{R\varepsilon}=1+2v+\frac{\mathrm{d}\rho}{\rho\varepsilon} \tag{7-1}$$

式中，R为电阻（Ω）；ρ为被测材料的电阻率（Ω·cm）；v是柏松比；ε是所施加的应变。

从式（7-1）可以看出，施加应变后电阻的变化决定于两个因素，几何压阻效应和与电阻无关的应变。在金属材料中，后者为零，但在半导体材料中该项不为零。几何压阻效应的影响对半导体和金属材料都是一样的，所以，半导体材料的量规因数GF与电阻率的应变灵敏度有关。半导体能带结构可以解释这种现象，在n型半导体内，如6H-SiC，导带中有多

重能谷，加载应力后，多重能谷的相对位置就会发生变化，从而导致压阻效应发生，使电子在能谷间转移，改变电子的迁移率，反过来又会对独立于电阻率的应变产生影响［Herring 和 Vogt，1956］。

为了测量 6H-SiC 的量规因数 *GF*，在 6H-SiC 外延层（n 型和 p 型）腐蚀出四个电阻，两个电阻横向，另外两个纵向。衬底被划成矩形的小片，每一片都包含一对单臂电桥（见图 7-4a），其等效电路如图 7-4b 所示。图中交替描述了横向压阻和纵向压阻，因为电流沿着它们的长度方向，所以横向电阻 R_1 和 R_4 会发生垂直应变（应变与电流方向垂直），纵向电阻 R_2 和 R_3 会发生水平方向的应变（应变与电流方向垂直）。

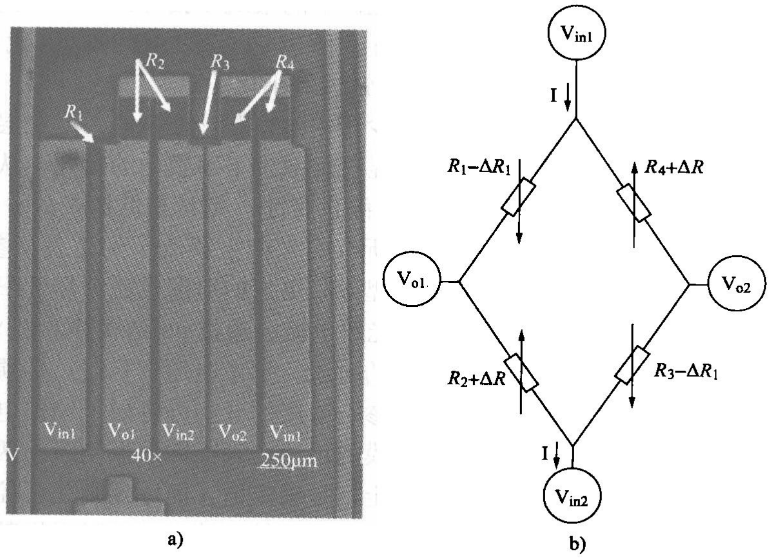


图　7-4

a）带有电阻的 6H-SiC 梁的 SEM 俯视照片　b）等效单臂电桥结构

R_1 和 R_4—横向压阻　R_2 和 R_3—纵向压阻。

在同一芯片上使用这两种单臂电桥（这里只列出其中一种），是为了同时比较测得的伸长和压缩状态下的反馈信息。芯片被粘贴到由带有高温玻璃的 Incoloy™ 做成的金属隔膜上，图 7-5 为其横截面示意图，一套单臂电桥放置在金属隔膜边缘上，另一套放置在制动杆上。压力通过背通道施加在隔膜上，导致金属隔膜的制动杆偏离 SiC 梁。当靠近隔膜中心的一套压阻元件处于拉紧状态时，靠近隔膜周边的一套则处于压缩状态。通过测量电桥每根臂上的电阻改变量 ΔR，即可以得到垂直和水平的量规因数。所有的梁被扭曲，与 6H-SiC 结晶平面夹角垂直度在 4°以内，即与［0001］方向垂直度小于 4°。因为梁与金属隔膜集成在一起，所以有必要计算梁表面的应变和应力，并分析其在梁上的分布情况。这个问题可以通过叠加以下两个系统得到解决：①固定一个系统的隔膜的边缘；②夹进另一个系统中梁的一条边，另一条边可以活动。当负载不均匀地加载在金属隔膜上，隔膜中心的形变 w_p 可用式（7-2）表示：

$$w_p = \frac{pa^4}{64D_m} \tag{7-2}$$

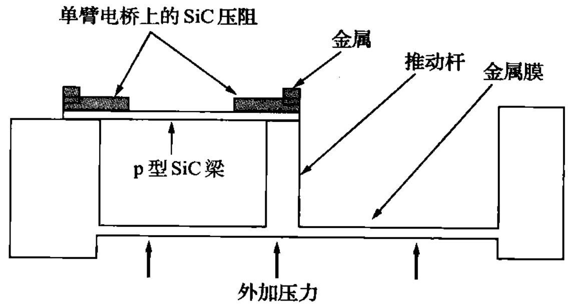


图7-5　用作测试量规因数的 SiC 悬臂梁，集成有金属隔膜、制动杆

式中，D_m是金属薄膜材料的抗挠刚度（N·m），用式（7-3）求得：

$$D = \frac{E_m t_m^3}{12\ (1-\nu_m^2)} \tag{7-3}$$

式中，E_m代表隔膜弹性模量（Pa），t_m是金属隔膜的厚度（m），ν_m是金属的泊松比。

金属隔膜中心的形变量w_f来源于中心的集中负载，

$$w_f = \frac{Fa^2}{16\pi D_m} \tag{7-4}$$

式中，F是金属隔膜凸起不分施加的集中负载或接触力（N）。

当集中负载施加的方向与压力反向时，组合负载导致的净形变由式（7-5）决定，

$$w_{net} = w_p - w_f = \frac{a^2}{16D_m}\ (\frac{Pa^2}{4} - \frac{F}{\pi}) \tag{7-5}$$

梁的形变在一边是固定的，在另一边是自由的。采用 Castigliano（1966）的方法，其形变由式（7-6）决定

$$w_b = \frac{Fl^3}{12E_bI_b} \tag{7-6}$$

式中，w_b是梁形变（m）；l是梁长度（m）；E_b是梁的弹性模量（Pa）；I_b是梁的转动惯量，如式（7-7）所示，

$$I_b = \frac{bh^3}{12} \tag{7-7}$$

式中，b是梁宽（m），h是梁厚（m）。

加载的过程中，梁的形变等于隔膜的形变量；因而，让式（7-5）和（7-6）相等来求出接触力F（即隔膜凸起部分和梁之间的力）。由于隔膜的半径和梁长在设计中是相等的，所以F化简为，

$$F = \frac{3}{4}\ (\frac{Pa^2\pi E_b bh^3}{4aE_m t_m^3 + 3E_b bh^3}) \tag{7-8}$$

但是，最大应变（ε_{max}）出现在梁的两端且异号，

$$\varepsilon_{max} = \frac{Fat}{4E_bI_b} \tag{7-9}$$

最大应力（σ_{max}）出现在梁的边缘，通过胡克定律计算，

$$\sigma_{max} = \varepsilon_{max}E_b \tag{7-10}$$

按照隔膜厚度 $t_m = 0.2\mu m$；弹性模量 $E_d = 207GPa$，隔膜半径 $a = 4\mu m$，梁厚度 $h = 305\mu m$；梁长度 $l = 4mm$，梁宽度 $b = 1.52mm$；梁弹性模量 $E_b = 448GPa$ 来计算，SiC 梁应变大约为 1 纳应变/Pa（约为 7 微应变/psi）[1 *nano*strain/Pa（~7μstrains/psi）]。基于以上的分析，就可以计算出 6H-SiC 材料的量规因数 *GF*，因为施加的应变和量规因数之间存在直接的关系，式（7-1）。

见如上所述，6H-SiC 压阻可以通过单臂电桥测量出来，其工艺如下，p 型衬底上各向同性生长 2μm 的 n 型外延层，同时进行两次 n 型掺杂 $2\times10^{17}cm^{-3}$ 和 $3\times10^{18}cm^{-3}$。在六角晶体中，因为在衬底（0001）面上压阻张量呈各向异性，所以压阻特性不受旋转的影响［Davis 等人，1988］。纵向和横向的压阻测量结果与压阻系数 π_{11} 和 π_{12} 相吻合。图 7-6 给出了在两种掺杂浓度下归一化的纵向电阻-应变曲线，所测得的量规因数 *GF*，在低掺杂下大约为 −25，而高掺杂下约为 −20。横向压阻（$N_d = 3\times10^{18}cm^{-3}$）的量规因数约为 11。纵向和横向的压阻系数 π_{11} 和 π_{12} 可以由式（7-11）计算

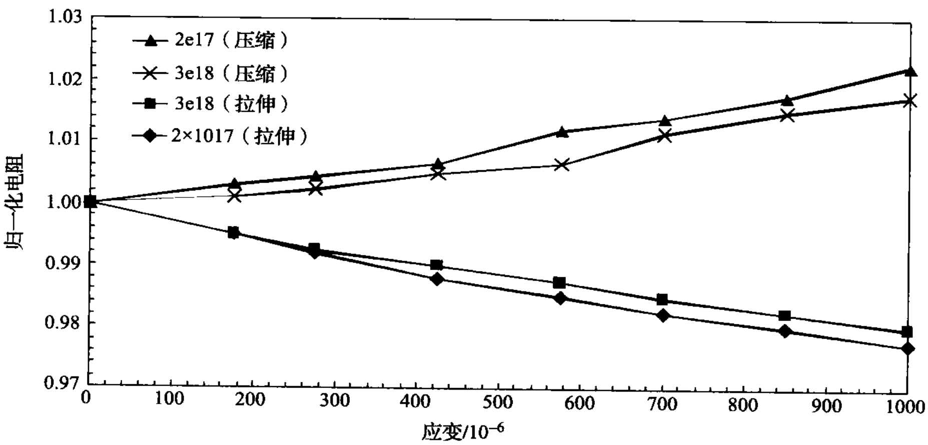


图 7-6 带有两种掺杂的纵向 n 型 6H-SiC 量规电阻-应变曲线。图中的电阻变化已经归一化

$$\frac{dR}{R} = \frac{dV}{V} = \pi_{11}\sigma \tag{7-11}$$

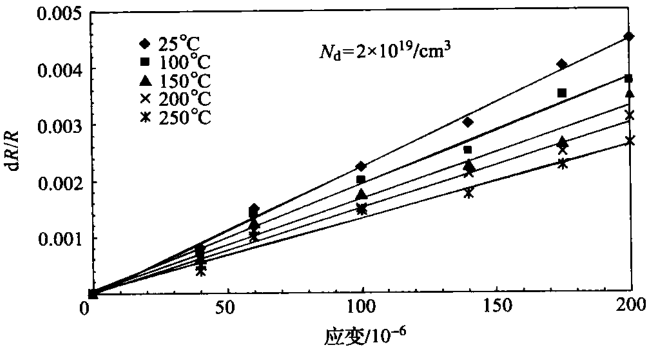
式中，dV 表示单臂电桥的输出，V 是输入电压。

结合式（7-18）计算得到的应力，低掺杂的 SiC 纵向量规因数约为 $-5.12\times10^{-12}cm^2/dyn$，高掺杂的为 $-4.3\times10^{-12}cm^2/dyn$，可见，提高掺杂浓度，量规因数会减小，这是因为压阻效应是能带迁移现象，所以像杂质、施主电离能、迁移率、缺陷密度和晶体的质量等因素都会对该效应产生很大影响。

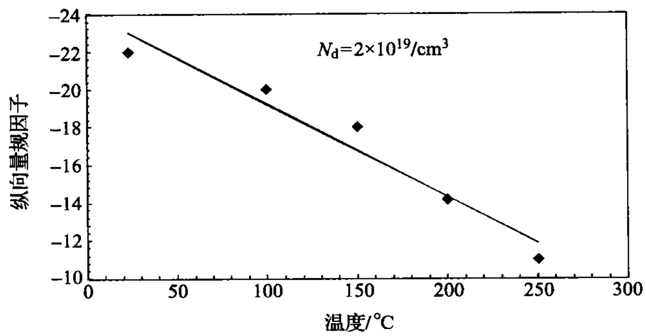
7.3.1 量规因数的温度效应

前面描述的 6H-SiC 悬臂梁传感器的压阻特性是在 25 ~250℃ 测定的，含有纵向和横向两种梁，测试就在梁上进行。纵向压阻的阻值是应变的函数，图 7-7a 给出了不同温度下压阻阻值的变化。在所有的温度下，$\Delta R/R$ 和应变呈线性关系，但是随着温度的增加，应变的灵敏度是减小的。电桥的量规因数 *GF* 随着温度线性减小，如图 7-7b 所示，在相同掺杂浓度下，250℃ 时的量规因数约为室温下的 60%。

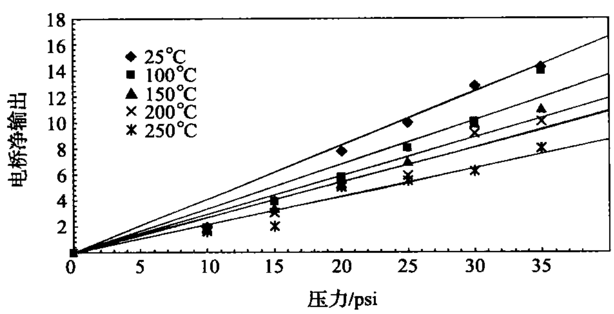
电桥输出是压力和温度的函数，如图 7-7c 所示，温度增加会导致输出减小，这可以用内部载流子的迁移来解释；载流子通过外部施加的热能获得足够能量，从而迁移并占据其他能谷。所以在加温的情况下施加应变，只有少数的电子能迁移到未被占据的能谷当中，结果造成在内部能谷间越来越少的电子能交换迁移，压阻亦随之减小。



a)



b)



c)

图　7-7

a) 纵向压阻阻值随不同温度下应变的相对变化（n^+ 型 6H-SiC，$N_d=2\times10^{19}/cm^3$）　b) 纵向量规因数随温度的变化。在 250℃下，量规因数是室温下的 60%（n^+ 型 6H-SiC，2μm 厚外延层，$N_d=2\times10^{19}/cm^3$）　c) 电桥输出随五个不同温度下压强的变化（$N_d=2\times10^{19}/cm^3$）。电桥输出是 5V

图 7-8 给出了电阻与横向压阻的应变之间的变化关系，同时可得出横向的量规因数 GF。为了更直观地判断测试结果的可重复性，在芯片上还集成了一个梁传感结构，这样测得的电

桥输出就是压力的函数。图 7-9 对比了两个梁的测试结果，可以看出，两种情况下，电桥输出和外加压力呈独立线性关系，其中一根梁的灵敏度稍低，这可能来自结构的几何尺寸误差（如金属隔膜尺寸不一致）或者载配误差。由于温度变化的随机性，测量单个电阻元件的量规因数 GF 很难，特别是横向电阻，施加压力后，其阻值变化很小。

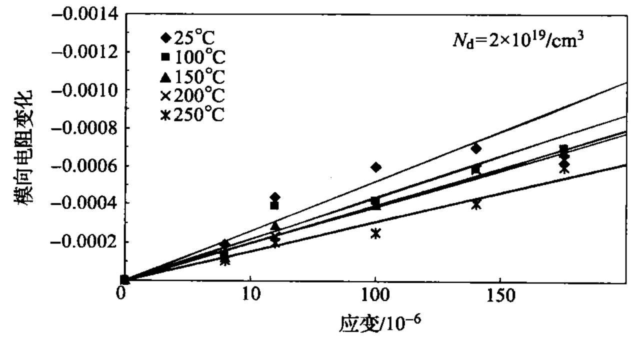


图 7-8　横向压阻阻值随不同温度的相对变化（$N_d=2\times10^{19}/cm^3$）

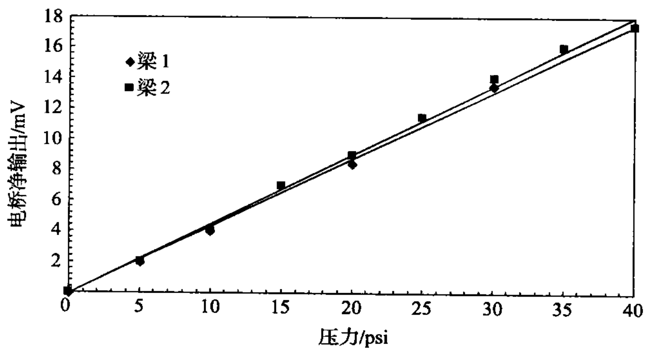


图 7-9　电桥输出随两种不同梁传感器的压力变化。
两种情况下的相关性都是线性的（$N_d=2\times10^{19}/cm^3$）

7.3.2　电阻值的温度效应

在选择适合全温区的电阻时，需要考虑的一个重要因素是电阻随温度的变化情况，随温度变化的电阻值通常表示为 TCR，TCR 可能是正也可能是负，通常用 $\times10^{-6}/℃$ 或%/℃表示。实际中，TCR 受电阻结构的影响，同时也受工艺带来的电阻不均匀性的影响。定义如式（7-12），

$$\beta=\frac{1}{R_0}\frac{R_f-R_0}{T_f-T_0} \tag{7-12}$$

式中，R_0是室温或参考温度下的电阻值（Ω）；R_f是操作温度下的电阻值（Ω）；T_0是室温或参考温度（通常是 25℃）；T_f是实验温。

计算 SiC 的 TCR 需要测量传感器中的四个电阻（$N_d=2\times10^{19}cm^{-3}$），然后作出其随温度的变化曲线，如图7-10所示。样品中所有测量的电阻随着温度的升高（升到250℃）而减小，这是在重掺杂的 SiC 内部施主的电离化增强的结果。相反，轻掺杂 n 型 SiC（$2\times10^{19}/cm^3$）的初始阻值测量值在 −60 ~ 25℃之间是减小的，高于 25℃后电阻增加。根据式（7-12）可

计算出，在 25～625℃之间，平均 TCR 值是 0.56%/℃。在掺杂浓度为 $3\times10^{18}/cm^3$ 的样品中，电阻值直到 100℃的时候才开始增加，在 100～625℃之间，平均 TCR 值为 0.28%/℃。

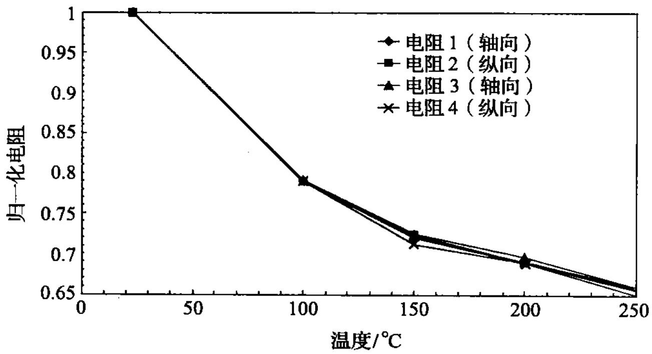


图 7-10　传感器内部四个单独标准归一化电阻随温度变化图，
所有测得的电阻值随温度的增加而减小（n^+ 型 6H-SiC，$N_d=2\times10^{19}/cm^3$）

可见，低于某一特定的温度时（一般在 0～25℃），电阻值随着温度的升高而减小，在此温度范围内，半导体的电阻主要由载流子的电离化控制。一旦主要的杂质发生电离化，载流子中与声子相关的晶格散射随着温度升高而增加，就会导致电阻增大。这与众所周知的半导体载流子运输物理学一致。在重掺杂的 n 型 SiC 内部，由于杂质的数目更多、禁带更宽，杂质在更高的温度下才能完全电离。所以掺杂浓度不同，此温度变化点不同。

7.4　高温金属化

SiC 已经被证实可以在 500℃以上的环境下工作，是更成熟的宽带隙半导体材料［Jurgens，1982 以及 Palmour 等，1991］。但是，SiC 的接触金属却在达到这个温度之前遭到了严重的退化，导致金属接触失败的因素很多，包括层之间的相互扩散、氧化和成分上与微结构上的改变等。Liu 等人（1996）和 Papanicolaou 等人（1998）先后实现了 3000h650℃以及真空环境中 850℃下的稳定欧姆接触，但是真空老化并不具有代表性。

确定可以与 6H-SiC 构成欧姆接触的金属和合金，是加工高温电学器件的核心。针对 n 型 SiC，其欧姆接触的备选金属包括钛及其镍钛合金和钛钨合金，其中，钛淀积到 3C-SiC 上形成的接触可以在 650℃经受 20h 的考验［Zeller 等，1987］。镍也是一种很好的欧姆接触的材料，但是它具有严重的粘附问题。镍钛合金综合了镍良好的电特性以及钛的高反应和粘附能力。钛钨合金具有不错的扩散壁垒特性，也可以做欧姆接触，另外几个研究小组已经验证了氮化钛作为扩散壁垒具有较好的效果。本节将介绍最近提出的很有潜力的替代方案，即使用 $TaSi_2$ 扩散壁垒，可以支持器件在 600℃空气中进行稳定工作。

7.4.1　综合实验和特性步骤

为研究 SiC 金属化，一般的实验方案是，采用几种 n 型不同掺杂等级的 1μm 外延层的 6H-SiC，衬底为定向（0001）的硅（倾斜角 3.5°）。首先在 H_2O_2 和 H_2SO_4 等量溶液中清洗，并且在 49%（质量分数）氢氟酸溶液中浸入 5s，之后，以去离子水漂洗并且用氮气吹干。

然后在干氧环境中以1150℃氧化4h，生长出约60nm厚的热氧层。氧化物使用49%氢氟酸进行清除，样品再一次进行漂洗和吹干。接着是在1150℃环境中进行5h的第二次热氧化，以得到更纯净的热氧层。然后光刻出圆环形光刻胶图形，用BHF刻蚀出直通氧化层的圆接触孔，以显露出圆形的外延层部分，接触孔由12行组成，每一行包括4个相同直径（6～28μm）、与中心等距225μm的圆接触孔，如图7-11所示。

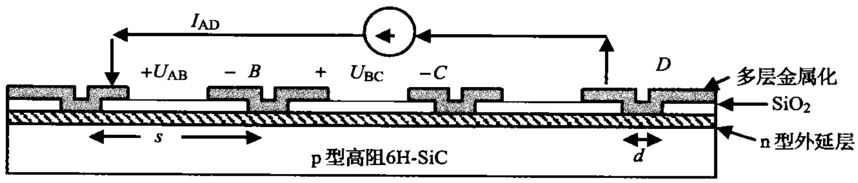


图7-11 用于接触电阻测量的多层金属化与n型6H-SiC外延层相接触的剖面图

除去光刻胶后，样品再经过RCA清洗，不再用HF溶液是为了得到非常清洁的具有单层氧化层的外延层表面。样品随即进入溅射腔中进行金属淀积。随后进行真空环境下20min的300℃脱水，以清除芯片上微小间隙中的水。外延层接触的电流-电压（I-U）测量是通过对同一列中的两个相邻接触点进行探通来测得。接触电阻已经使用Kuphal（1981）改进的四点法进行测量，表示为，

$$r_{cs}=\frac{A}{I_{AD}}\left[U_{AB}-U_{BC}\frac{\ln\left(\left(3\,\frac{s}{d}\right)-\left(\frac{1}{2}\right)\right)}{2\ln 2}\right](\Omega\cdot \mathrm{cm}^2) \tag{7-13}$$

其中，U_{AB}是通过图7-11中A和B接触点测量的电压，而U_{BC}测量的是通过B和C接触点（外延层电阻）的电压；A=接触区域（微米）；s=相邻接触点间距离（微米）；而d=接触点直径（微米）。

电流I_{AD}通过了圆形接触引脚A，如图7-11所示，从D引脚中流出。电流都设为1mA。因此，扩展电阻R_s和接触电阻R_c，可以由式（7-14）进行计算：

$$R_s+R_c=\frac{U_{AB}-U_{BC}}{I_{AD}} \tag{7-14}$$

在这些测量中，探针的电阻可以忽略。既然在这些测量中敏感的主要参数在接触中具有了电阻上的全面变化，那么R_c和R_s可以被集总计算以确定接触电阻率。因此扩展电阻和接触电阻相集总，其结果被认为是处于平均特定接触电阻率的高端。

7.4.2 Ti/TiN/Pt金属化的特性

针对Ti/TiN/Pt金属化的特性研究，这里采用从Cree公司购买的几种1μm外延层的n型6H-SiC，衬底是（0001）定向的高阻硅，掺杂等级由$3.3\times10^{17}/\mathrm{cm}^3$直至$1.9\times10^{19}/\mathrm{cm}^3$不等。最先以RCA方法和在49%（质量分数）氢氟酸中浸泡5s来进行清洗，随后进行漂洗和吹干。在这一步清洗过程之后，进行了在200℃氮气环境中进行的移位脱水，以释放出被微隙捕获的水。通过没有阻断真空的溅射步骤，淀积Ti（50nm）/TiN（50nm）/Pt（100nm）。在具有20%氮气的氩气环境中对钛活性溅射，从而得到氮化钛。最上面的铂层用王水刻蚀，以形成与场氧交迭的方形和圆形的探针平台。场氧区暴露的TiN/Ti被以EDTA与双氧水为1∶1的溶液刻蚀出电隔离。平台在测试过程中提供了所有的接触区域的保护，并实现了大范

围的探针接触。在初始淀积状态，钛与n型外延层是欧姆接触，此时样品具有最高的掺杂浓度（$1.9\times10^{19}/cm^3$），用式（7-13）计算的接触电阻为约 $1\times10^{-5}/cm^3$。为了获得低掺杂浓度（$3.3\times10^{17}/cm^3$）下与n型6H-SiC的欧姆接触，需要进行高温退火。

表7-2中总结了Ti/TiN/Pt欧姆接触的实验结果。退火前，样品上的金属的 *I-U* 特性是整流特性，不包括最高掺杂（$1.9\times10^{19}/cm^3$）的样品。经过30～60s氩气环境下的1000℃快速热退火，除了最轻掺杂以外的所有样品都已经成为欧姆接触，最轻掺杂的样品经过3.5min的退火仍然保持着整流特性。退火前的平均势垒高度可以通过热离子发射模型在正向 *I-U* 特性曲线中得到。

表7-2 n型6H-SiC外延层上Ti/TiN/Pt金属化的电学特性的结果汇总

样品号	电导率/cm³	未处理的	退火后	时间/min	$SBH_{as\text{-}dep}$/eV	$r_{cs}/(10^{-4}\Omega\cdot cm^2)$
A	3.3×10^{17}	调整	调整	3.5	0.84	
B	1.4×10^{18}	”	欧姆	0.50	0.82	3.42
C	1.5×10^{18}	”	欧姆	1.00	0.74	2.50
D	1.7×10^{18}	”	欧姆	0.50	0.82	2.10
E	2.7×10^{18}	”	欧姆	0.50	0.80	1.50
F	1.9×10^{19}	欧姆	欧姆	0.50	未知	0.15

$$J = J_s[e^{\left(\frac{qU}{nkT}\right)} - 1] \tag{7-15a}$$

其中，J 是正向电流密度（A/cm^2）；U 是施加电压；q 是电子电荷；k 是波兹曼常数；T 是温度（K）；而 n 是理想因子，模拟的是与理论理想 *I-U* 特性的偏差，依赖于金属-外延层界面的完整性。饱和电流密度 J_s，被表示为

$$J_s = A^* T^2 e^{\left(-\frac{q\varphi_B}{kT}\right)} \tag{7-15b}$$

其中，A^* 是有效理查森常数 [$A/(cm^2\cdot K^2)$]，φ_B（V）是亲密接触的金属和6H-SiC外延层之间的肖特基势垒高度（SBH），退火前后的理想因数的范围是1～1.05，J_s 的范围是 $9.44\times10^{-8}\sim4.4\times10^{-3}$（$A/cm^2$）。

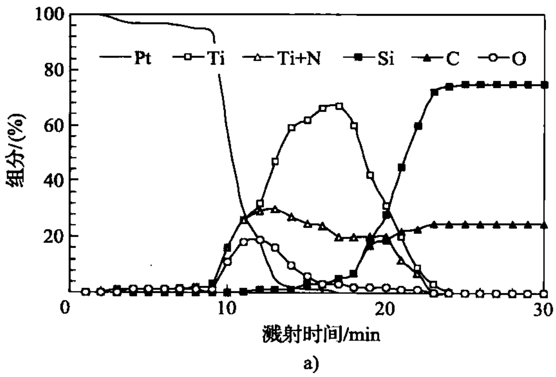
在本项研究里，有效理查森常数被下列公式所估算，

$$A^* = 120(m_e^*/m_o) \tag{7-15c}$$

其中，m_e^*/m_o 是有效电子质量和静止电子质量的比率。

对于 $0.45m_o$，A^* 被计算为 $54A/(cm^2K^2)$，得到的平均SBH值范围为0.54～0.84eV。经过退火后获得的欧姆接触被认为是由金属-碳化硅表面在退火过程中的变化所引起的势垒衰退效应的结果。

图7-12a的俄歇电子光谱（AES）深度剖面数据显示了金属淀积在碳化硅外延层上的清晰边界。然而，在图7-12b中，退火后的混合和区域反应非常明显，可以看到与外延层直接相连的一个主要由铂、钛、硅和碳组成的新层，对钛和碳原子的同步跟踪显示该层具有约1∶2的连续比率（忽略了难以辨认的Ti-N信号），这说明形成了TiC。此前有研究证明在500～1200℃的退火中可以形成 TiC_{1-x} 和 Ti_5Si_3。由于TiC（3.35eV）的功函数低于钛（4.1eV），所以，SBH随之减小（1976年）。



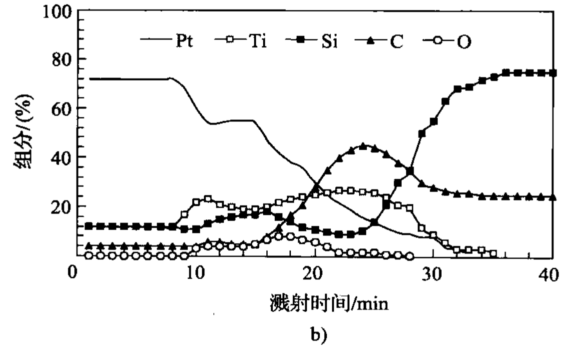


图 7-12

a）n 型 6H-SiC 外延层上淀积的 Ti/TiN/Pt 金属化层的俄歇电子光谱深度侧面图

b）经过氩气环境 1000℃ 快速热退火 30s 之后 Ti/TiN/Pt 的俄歇电子光谱图。钛和碳一直同步跟踪的 2∶1 比率显示了外延层表面上 TiC_{1-x}的形成

图 7-13 是接触电阻与杂质浓度关系图，可以看出接触电阻与杂质浓度呈指数关系。为了估算接触电阻率 r_{cs}，扩展电阻 R_s和接触电阻 R_c就分开来。TiC 分配R_s在与 6H-SiC 外延层的新接触层的消耗上。因此，R_s 可以通过使用 Cox 和 H. Strack 的方法，以其厚度进行计算（1967）。

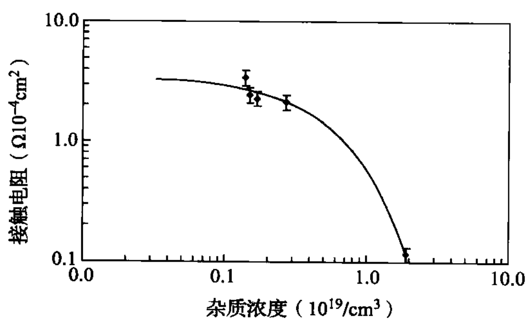


图 7-13　体接触电阻与杂质浓度等级的函数关系

$$R_s = \rho_{TiC} \frac{t}{\pi\left(\frac{d}{2}\right)^2} \tag{7-16}$$

其中，d 是接触直径(μm)，ρ_{TiC}是假定 TiC 层的电阻率(μΩ · cm)，而 t 是厚度(约 100nm)。

以式（7-16）中的 R_s 在式（7-14）中进行替代，可得到：

$$\rho_{TiC} \frac{t}{\pi\left(\frac{d}{2}\right)^2} + R_c = \frac{1}{I_{AD}} \mid V_{AB} - V_{BC} \mid \tag{7-17}$$

若取 TiC 电阻率 200μΩ · cm［Toth，1971］，接触电阻率 R_c以及比接触电阻率 ρ_c就可以被计算出来了。得到的数值是 $R_s \ll R_c$。图 7-12 中关于退火样品与原始淀积样品的俄歇深度剖面图的比较，展示了 TiN/Pt 与 6H-SiC/Ti 界面的反应。前一个界面中的氧气组分（原子比例 17%）是淀积系统的产物。其对电学特性的影响程度尚不能确定，但是 6H-SiC/Ti 界面已经摆脱了氧污染的关联。退火后，最上面铂层的表面显示出微弱的褐色，标志着钛元素的出现，

这已经由俄歇表面光谱分析所证实。平均接触电阻率为 $1.5\times10^{-5}\sim3.42\times10^{-4}\Omega\cdot cm^2$，以及肖特基壁垒高度介于0.8～0.84eV之间，都与以前发表的结果相吻合［Waldrop 等，1993］。但是，分层化，即前处理中钛层的伴随物，并没有被观测到。俄歇电子光谱（AES）显示了钛-硅成分的外扩散。1000℃退火以后 TiN 层的继续存在，显示了其局部存活能力，但是却不能提供一个对抗铂扩散的完整壁垒。

对于这种多层结构，高温金属化是适用的，而金属中的氧污染必须保持在低于3%原子含量的水平。高温下氮化钛的全部或者局部分解以及氧化钛层的重新组成，都将会导致 Pt/TiN 或者 TiN/Ti 界面层高等级的氧污染。

氧化钛的形成会带来两个有害的影响：①它极大地减小了扩散壁垒的影响；②它形成了电解质层，这将导致欧姆接触的整流效应。另一个破坏性的影响是穿过外层铂层的氧渗透。扫描电镜（SEM）的检测显示了淀积的铂层具有高密度的孔群。高温下，氧可以通过这些孔扩散，从而降解了氮化钛扩散壁垒，同时，氧也会与壁垒下面的钛进行反应，形成固态氧化钛层，具有延伸到6H-SiC 表面的整流效应。氧污染的问题直接影响了器件在大气环境中的应用，因此必须解决。

7.4.3 Ti/$TaSi_2$/Pt 配置

氧污染通常会引起 Ti/TiN/Pt 的配置变化，但是如果能够对器件进行密封封装，问题就会得到解决。一个可实用的高温金属化封装必须具有以下特性：①欧姆接触且具有比外延层低的接触电阻；②在恶劣环境中，保持长期接触稳定性；③兼容于碳化硅大规模集成电路制造技术；④良好的引线焊接强度；⑤与高温互连和封装技术相兼容。

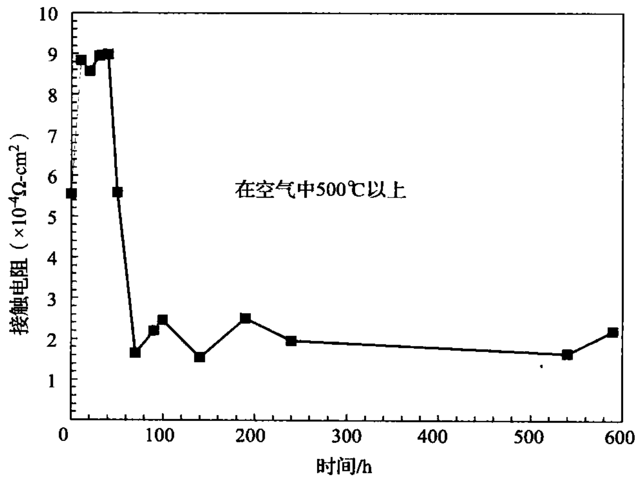
为了满足以上条件，有必要确定合理的金属化配置，在形成与 n 型碳化硅欧姆接触的同时，也保持与顶层材料的金属化，如铂层，可以向接触碳化硅界面进行氧渗透迁移的扩散壁垒。另外，还应该具有能进行基本引线焊接的上表面。在研究过程中，必须考虑到600℃的材料的热动力学和热化学问题，此外，多种金属的活化能促进金属间的反应或混合，为了保持最小的混合，需要首先确定具有低相互扩散能力的金属层。然而，在发生混合的地方，合金的生成必须具有热力学稳定、机械稳定和电学稳定，提供优秀的扩散壁垒特性。利用钛与 n 型碳化硅形成欧姆接触的能力，$TaSi_2$的扩散壁垒特性，以及两层之间界面的连接稳定性，已经开发了一个比 Ti/TiN 更优秀的金属化配置。

在一个三枪、真空腔/预抽腔溅射系统中，通过多次连续淀积的方法实现了 Ti（100nm）/$TaSi_2$(200nm)/Pt(300nm）的多层接触，淀积参数的细节见表7-3。电子束蒸发淀积2μm 铝膜层来作为 RIE 的刻蚀掩膜，然后选用铝刻蚀剂去除刻蚀掩膜，以露出下面的铂层。通过修正的四探针测量方法得到比接触电阻 ρ_{cs}。

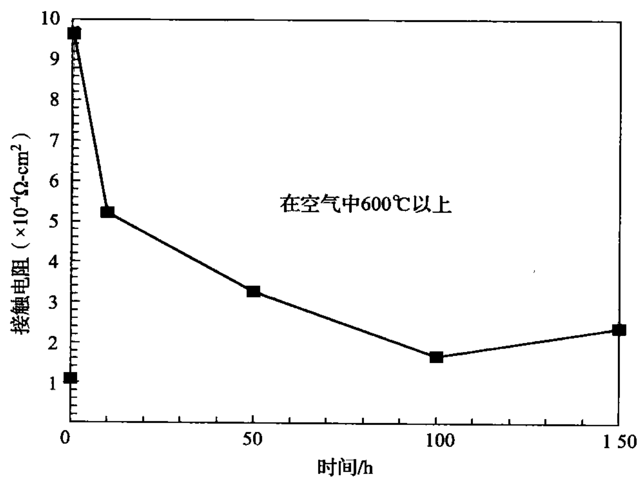
表7-3 淀积 Ti/$TaSi_2$/Pt 的工艺参数

层	厚度/nm	淀积条件				
		压力/mTorr	功率/W	气体流量/sccm	时间/min	淀积方式
Ti	100	6	200R. F.	50Ar	16.5	溅射
$TaSi_2$	200	6	100R. F.	50Ar	33.3	溅射
Pt	300	9	75D. C.	50Ar	6.3	溅射

在大气环境下500℃和600℃下，样品的比接触电阻与时间的函数关系如图7-14所示。在500℃下，在最初的40h内保持很高的接触电阻值，随后下降，在70～600h期间几乎保持为常数。在600℃的空气环境下测试150h，在合成气体中经过30min 600℃退火过程后，比接触电阻同样有所升高，但是连续的空气热处理使接触电阻值呈指数的降低，100h后逐渐停止。从接触电阻值来看，在最初的40h两个样品具有明显的差异，可能来自如下三个因素：①大气环境下500℃处理的样品造成了氧污染；②可能存在表面状态；③在最初的合成气体环境600℃进行30min退火时，在碳化硅界面上生成了不完全反应产品，反应在后来的600℃退火处理时得到加速。既然样品之间的空气热处理具有差异，活化能的变化就可能导致样品的不同，从而导致电学特性的不同。对两个样品100h内的结果进行对比发现，两个样品的平均比接触电阻稳定于（2～3）$\times 10^{-4}\Omega\cdot cm^2$。



a)

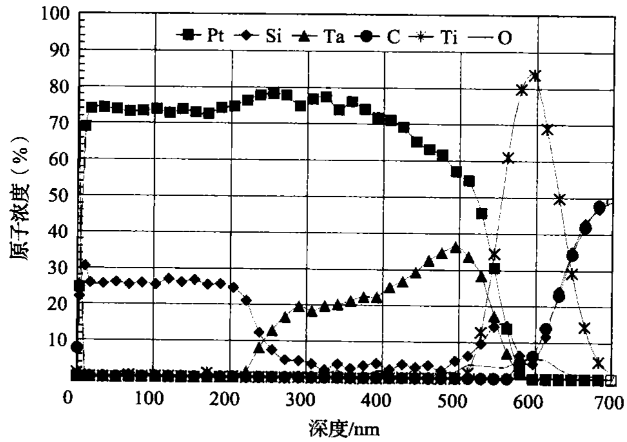


b)

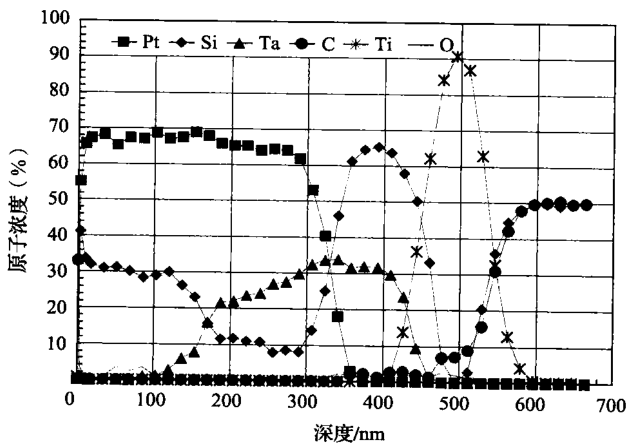
图 7-14

a）大气环境500℃以后平均比接触电阻与时间的函数关系。开始几小时中的高接触电阻应该是由于文中所规定的条件所引起 b）大气环境600℃以后平均比接触电阻与时间的函数关系。开始几小时中的高接触电阻应该是由于文中所规定的条件所引起

为了进一步理解活化机制，我们结合扩散壁垒的形成和界面反应的因素考察了电学和热化学特性之间的关系。图 7-15 给出了合成气体环境 30min 600℃退火之后，以及大气环境 50h 500℃退火之后的俄歇剖面图。总的来说，两张分图在层间发生的变化十分类似。图 7-15a 显示了先前的硅向着表面的铂层进行单向迁移，形成了金属化扩散壁垒特性的基础。这个迁移在金属化薄膜中间创造了硅耗尽带，如图 7-15b 所示。它表明了铂层中硅的建立，其铂硅比近似于 2：1。既然在碳化硅和钛之间出现了作为反应产物的稳定的硅化钛和碳化钛，那就没有新硅源可以迁移到表面上去。尽管在外延层界面中没有发现关于碳化钛和硅化钛的信号，但是在外延层中几个纳米的接触边界的扩展，表明了以上物理和化学反应的存在。



a)



b)

图 7-15

a）6H-SiC/Ti/TaSi$_2$/Pt 经过 H_2（5%）/N_2环境 600℃退火 30min 的热处理之后的俄歇深度侧面图 b）6H-SiC/Ti/TaSi$_2$/Pt 经过大气环境 500℃退火 50h 的热处理之后的俄歇深度侧面图

经过不同条件处理后，两种样品的 *I-U* 特性曲线如图 7-16 所示。图 7-16a 所示为淀积初始状态，可见，两种样品的 *I-U* 特性完全相同，其微弱整流效应可以由前面所提到的低级氧化的观点解释。经过 H_2（5%）/N_2环境和合成气体环境 30min 600℃退火后，样品的 *I-U* 特

性呈线性，如图 7-16b 所示，图中的轻微弯曲是由于碳化硅表面上正在进行的反应所造成的。图 7-16c 显示出样品在空气环境 630h 500℃退火后的 *I-U* 特性，与图 7-16b 相比几乎没有变化，其轻微的改变是氧化过程出现在肖克莱焊盘上的产物，测试时探针头需要对表面进行刮擦，以使焊盘和探针头之间得到良好的电学接触。空气环境下对样品进行 600℃的处理，经过 150h 后，*I-U* 特性如图 7-16d 所示，与前两图相比，可以清楚看出它们都来自于同一芯片（外延层净掺杂等级，$N_d = 2\times10^{19}/cm^3$），此结果表明新碳化硅界面热稳定性的提高。

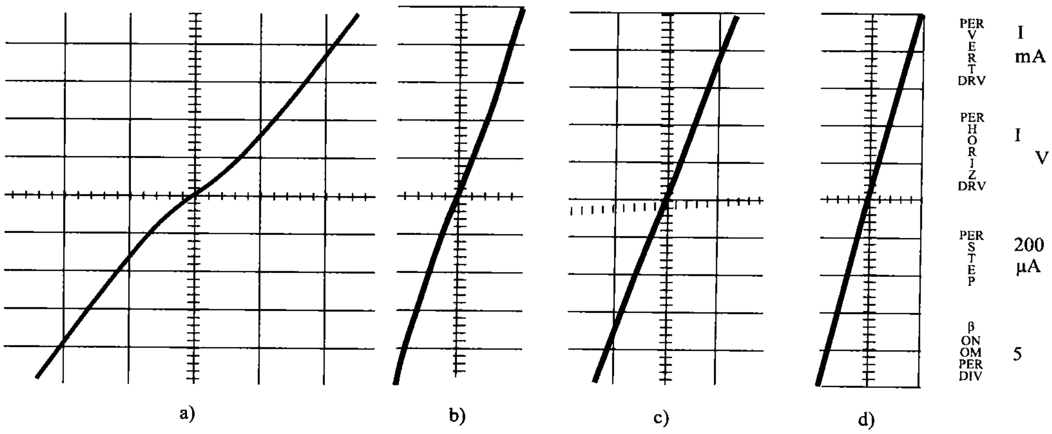


图 7-16　不同阶段样品的 I-U 特性。所有 I-U 曲线的电流和电压标度都是相同的

a）淀积初期　b）H_2（5%）/N_2 合成气体环境 600℃退火 30min

c）样品于 500℃大气环境进行 630h 处理　d）样品于 600℃大气环境进行 150h 处理

Bellina（1987）和 Chamberlain（1980）的工作可以解释以上化学反应，这里的热处理温度与 Chamberlain 的研究一致，他确定了在该温度下碳化钛和硅化钛的形成。应用 Chamberlain 的抛物线反应率，可以给出反应产物的近似最小厚度。

$$x^2 = x_o + 2K\ (t - t_o) \tag{7-18a}$$

$$K = K_o \exp\left(\frac{-262.7\text{KJmol}^{-1}}{RT}\right) \tag{7-18b}$$

其中，K_o是反应速率常数（cm^2/s）；K 是附属于速率常数的温度；x_o和 t_o是最初的距离（cm）和时间常数（s），在本例中被设置为 0；而 R 是通用气体常数［8.314J/（mol · K）］。

如果没有压力的校正，经过 30min 600℃的退火后，外延层界面上将会形成一层厚度超过 2nm 的新产物。热力学和反应限制动力学依次得到应用，例如在铂面前以最终反应出现的 $TaSi_2$的分解，

$$4Pt + TaSi_2 \rightarrow Ta + 2Pt_2Si \tag{7-19}$$

如果这个反应从等式右方进行，受限制的反应物将会是硅，因为它全部被铂所消耗了。也就是说，形成 Pt_2Si 的热量（$-\Delta H_f \sim 10\text{kcalmol}^{-1}$）要小于 $Tasi_2$的（$-\Delta H_f \sim 28\text{kcalmol}^{-1}$）［Andrews 和 Phillips，1975］。

经测定，图 7-15a 和 7-15b 中的氧含量非常重要，因为它们都显示了氧到金属化层的极小的迁移，这暗示着 Ti/TiN/Pt 达到了更稳定的接触结构［Okojie 等人，1999］，是在接触中金属重氧化的影响结果。为此，有不少研究小组开展了硅化物的氧化动力学研究，其中，Murarka（1988）认为许多硅化物潜在的氧化机制在形成普通氧化物时都具有相同的热量，

Lie（1984）和 Razouk（1982）则证实二矽化钽的氧化动力学具有抛物线式的速率，这预示着可以确定氧的全接触扩散的时间。

7.5　传感器特性

在高温压力传感器的设计中，需要同时考虑计算输出电压的电学方程式和描述物理现象（例如压力和薄膜偏移）的方程式。描述薄膜偏移的方程式被分为两大类，一类指最大薄膜偏移要小于薄膜厚度，称为线性情况，另一类指最大偏移尺寸大于其厚度的薄膜，称为非线性情况。在线性情况下的小范围压力测量的应用里，薄膜的偏移对应于压力呈线性。对于薄膜偏移等于或大于其厚度的压力测量，薄膜偏移与压力的关系就不再是线性的［Timoshenko 和 Woinowsky-Krieger，1959］。对于长时间使用的器件，其薄膜必须可以在相应压力下进行，并具有一定的精度和重复性，为此，薄膜必须在经过最大相应压力后仍能保持其弹性特性，因此必须选择在应力-应变曲线上的具有线性区域的材料，从而保证薄膜弹性的完整性，即由压力引起的应力必须不能超过极限应力屈服点和断裂点。如果工作应力达到了弹性或者断裂的极限，薄膜就可能失去弹性，造成失效或者发生断裂。

振动膜上的电阻有平行电流经过，将会经历由切向应变分量导致的纵向应力，这也将造成横向的应变分量，通常会带来负压阻系数。从另一方面讲，如图 7-3b 所示的径向电阻器具有沿着其长度方向的平行电流经过，它将会受到由纵向应变分量引起的应力所控制。横向影响是通过纵向应力带来的，还有其相应的负压阻系数。以上发现都被广泛应用于硅压力传感器，传感器的输出受到电阻方向的影响。因此，在设计中，电阻的排列和方向应该使其只具有一个应变分量存在，而其他的都应该被抵消掉。

当固支圆形薄膜的最大偏移 w 小于其厚度时，可表述如下［Timoshenko 和 Woinowsky-Krieger，1959］，

$$w = 0.89\frac{Pa^4}{64D} \tag{7-20}$$

其中，P 是外加压力（Pa），a 是振动膜的半径（μm），D 是薄膜材料的抗挠刚度（N · m）。D 可以表示为，

$$D = \frac{Et^3}{12(1-v^2)} \tag{7-21}$$

其中，E 是弹性模量（Pa）而 t = 薄膜厚度（m）。

在边缘固支具有较小偏移时的薄膜总应力可以表示如下，

$$(\sigma_r)_r = \frac{3}{4}\frac{Pa^2}{t^2} \tag{7-22}$$

选择哪种方程取决于所设计的器件，如圆形膜容易固定，可用于高压测试。按照 Timoshenko 和 Woinowsky-Krieger（1959）提出的板壳理论，在固圆固支膜的任意点上的径向应力和切应力（分别以 σ_r 和 σ_t 表示），都可以用施加于薄膜正面的压力 P、厚度 t、半径 a、以及中心到敏感点的距离 r 来计算，如，

$$\sigma_r = -\frac{3}{4}\frac{Pa^2}{t^2}\left[(v+3)\frac{r^2}{a^2}-(v+1)\right] \tag{7-23}$$

与

$$\sigma_t = -\frac{3}{4}\frac{Pa^2}{t^2}\left[(1+3v)\frac{r^2}{a^2}-(v+1)\right] \quad (7\text{-}24)$$

根据距离薄膜中心的位置来分析径向应力和切应力，可见这两种应力都是从压应力变到张应力。当压力施加在薄膜正面时，薄膜正面或背面的压阻都将遭受平行应力和正应力，其大小与位置有关。因此，式（7-25）给出了电阻对压阻的微分变量（$\Delta R/R$）与正交应力和平行应力组成之间的函数关系：

$$\frac{\Delta R}{R} = \pi_t\sigma_{/\!/} + \pi_r\sigma_{\perp} \quad (7\text{-}25)$$

其中，π_t和π_r分别是平行和正交压阻系数，而$\sigma_{/\!/}$和$\sigma_{\perp}$分别是平行和正应力。

对于在半径和电阻尺寸相当的圆形薄膜上的切向和径向压阻，电阻的微分变量可以由式（7-26）、式（7-27）表示：

切向电阻

$$\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_t = \pi_t\sigma_t + \pi_r\sigma_r \quad (7\text{-}26)$$

径向电阻

$$\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_r = \pi_t\sigma_r + \pi_r\sigma_t \quad (7\text{-}27)$$

具有六面体的晶格结构（如6H-SiC）材料的压阻比较复杂，因为压阻常数需要在不同的方向上分解。最早以结晶方向来描述6H-SiC压阻的研究结果差别较大［Rapatskaya等，1968，Azimov等，1974，Guk等，1974a，以及Guk等，1974b］。造成这些差异的原因，可能是由于当时惟一可用的6H-SiC样品Lely（1955）的特性不稳定，也可能是由于金属欧姆接触的质量不稳定。近年来随着技术的发展，碳化硅晶片和欧姆接触的质量和重复性都有了很大提高，因此，研究结果也趋于稳定。

在晶片背面，掩膜的形状和排列以能形成电桥压阻网络为基准，电化学刻蚀（ECE）技术用来加工圆形薄膜的腔体，必须精确控制电化学刻蚀工艺才能得到较好的侧墙和空腔底部。紧接着进行1150℃、20h的湿氧工艺，以保证完整的pn结绝缘以及活性分子钝化。用BHF从氧层刻蚀出通孔作为接触孔，以露出部分电阻元件。随后是高温金属化$Ti/TaSi_2/Pt$的真空淀积，同时腐蚀出金属化图形。然后进行划片并且装配到专门设计的压力传感器管座上，再把金线从传感器焊连到管座排针上，以实现外部的电互连。

表7-4列出了以上三种传感器的工作特性，这里列举的传感器系列的尺寸是约50μm厚的薄膜、1.48mm^2的芯片面积。传感器的输出是不同温度下施加电压的函数，10#传感器的输出特性见图7-17，在室温且压力为100psi时，输出是66.42mV（满量程5V），灵敏度为0.013mV/V/psi，具有非常低的0.7%滞后和－0.9%的非线性度；600℃下25.04mV的输出显示了其数值从室温数值下降了62%。量规因数GF随着温度升高线性下降，输出则是随着温度的升高而下降，但是在温度到达600℃以后输出对于温度的灵敏度下降，这验证了Keyes在1960年的对硅这种特性的预测。量规因数的温度系数（TCGF）是对温度的输出敏感度的测量，定义如下：

$$\gamma = \frac{1}{V_{(T_o)}}\frac{V_{(T)}-V_{(T_o)}}{T-T_o}100[\%/℃] \quad (7\text{-}28)$$

其中，$V_{(T_o)}$和$V_{(T)}$是室温下和最终温度下的满量程输出。

表 7-4 6H-SiC 压力传感器的工作特性（外延层掺杂浓度 $N_d = 2 \times 10^{19}/cm^3$）

温度/℃	特　性	传感器 5	传感器 6	传感器 10
23	满量程输出/mV	41.7	39.51	66.42
	线性度（%）	0.604	0.420	0.900
100	满量程输出/mV	37.5	34.47	57.23
	线性度（%）	0.400	0.800	0.005
	TCGF（%/℃）	-0.13	-0.17	-0.20
	TCR（%/℃）	-0.24	-0.23	-0.23
200	满量程输出/mV	32.20	27.92	47.50
	线性度（%）	0.93	0.86	0.12
	TCGF（%/℃）	-0.13	-0.17	-0.16
	TCR（%/℃）	-0.17	-0.17	-0.17
300	满量程输出/mV	28.20	24.56	36.54
	线性度（%）	0.39	0.86	0.93
	TCGF（%/℃）	-0.12	-0.14	-0.16
	TCR（%/℃）	-0.12	-0.12	-0.12
400	满量程输出/mV	21.77	19.61	28.33
	线性度（%）	0.95	0.30	0.41
	TCGF（%/℃）	-0.13	-0.13	-0.15
	TCR（%/℃）	0.04	0.04	-0.05
500	满量程输出/mV	18.11	15.73	25.04
	线性度（%）	0.57	0.20	0.12
	TCGF（%/℃）	-0.12	-0.13	-0.13
	TCR（%/℃）	0.07	0.07	0.06
600	满量程输出/mV	18.69	10.66	23.00
	线性度（%）	0.65	0.94	0.16
	TCGF（%/℃）	-0.10	-0.13	-0.11
	TCR（%/℃）	0.07	0.77	0.08
23	满量程输出/mV	41.50	39.46	66.34

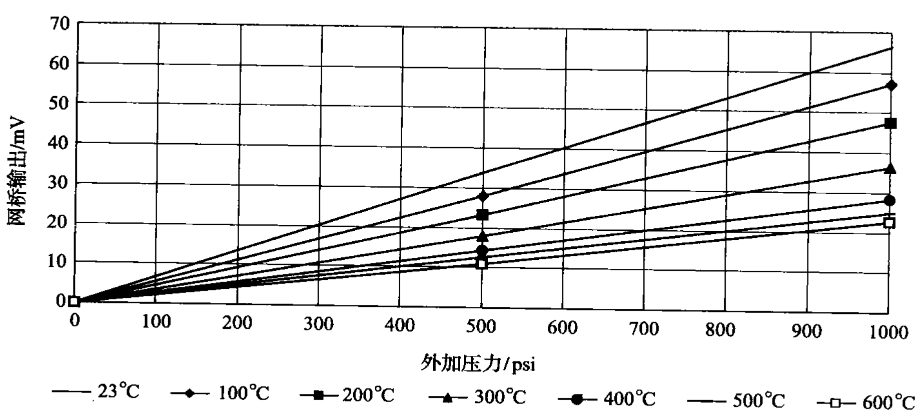


图 7-17 不同温度条件下 6H-SiC 压力传感器的净电桥输出电压与压力的函数关系曲线

TCGF（以 100℃步长做的计算）如图 7-18 所示，可见在初始阶段，灵敏度很高，但是随着温度的升高而减小。如果掺杂浓度高于 $2 \times 10^{19}/cm^3$，TCGF 的响应可减小几个数量级。

温度对电阻的影响如图7-19所示，由载流子引起的电桥电阻值随温度上升而减小，在室温下约为1.13kΩ，到300℃下降低到约750Ω，以上电阻变化是与晶格散射机制逐渐占优的过程密切相关的[Streetman，1990]。据此，式（7-20）中的TCR以100℃的步长计算，结果见图7-20。关于室温电阻的负TCR特性，兼容于掺杂等级为$2\times10^{19}/cm^3$的n型6H-SiC外延层。对于更重掺杂的晶体，负TCR将会扩大到更高的温度范围。

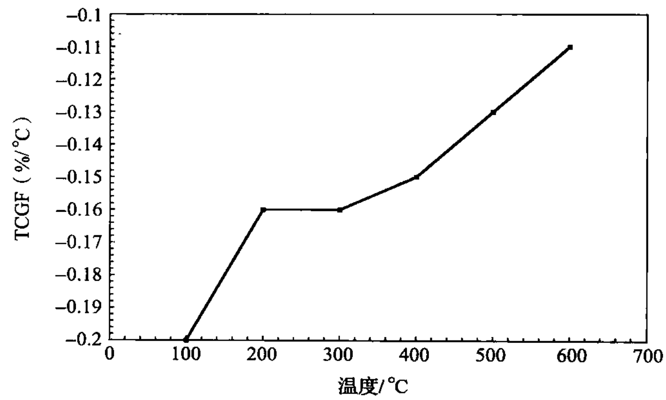


图7-18 6H-SiC量规因数的温度系数(以100℃步长计算)与温度的函数关系(外延层掺杂浓度$N_d=2\times10^{19}/cm^3$)

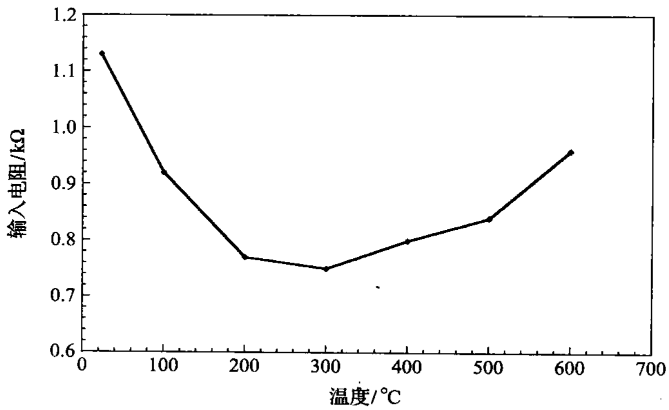


图7-19 6H-SiC压阻压力传感器的电桥电阻与温度的函数关系

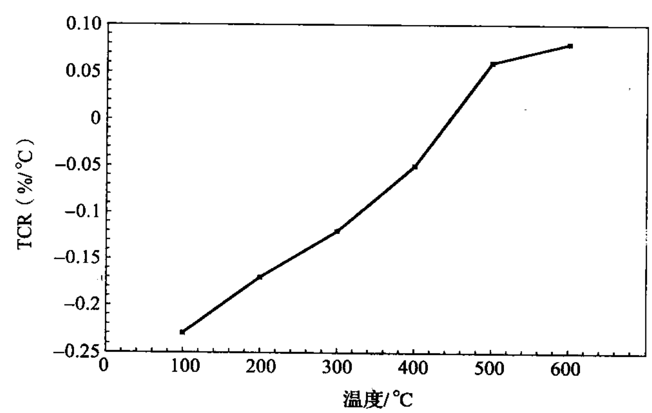


图7-20 6H-SiC电阻的温度系数(以100℃步长计算)与温度的函数关系(外延层掺杂浓度$N_d=2\times10^{19}/cm^3$)

7.6 可靠性评价

2002 年，Masheeb 等人提出工作在 500℃下的无引线碳化硅压力传感器，这种不需要金线焊接，且采取了适用于恶劣环境的金属化保护的新技术，为碳化硅压力传感器在高温下长期稳定工作提供了可能，然而，从实验室原型到一个真正市场化的商品，必须克服可靠性方面的挑战，如封装引起的应力以及接触退化等，且必须经过严格的恶劣环境下的可靠性测试。然而，目前的测试标准只是针对应用于传统的半导体微系统［JEDEC 标准］的，还没有针对高温器件的测试标准，我们近期开发了一套加速度应力测试（AST）协议，用于评价封装后的 SiC 压力传感器在 300℃空气环境中超过 140h 忍受循环压力和温度时的可靠性［Savrun 等，2004］。

7.6.1 封装设计的可靠性

我们的碳化硅传感器采取芯片直接安装在氮化铝（AlN）管座（直径 0.25in）上的方法［Okojie，正在申请专利］。芯片面积 2.1 ×2.1mm²，如图 7-21 所示，碳化硅传感器和 AlN 的内部侧墙之间具有狭窄缝隙（小于 10μm），密封玻璃被应用在其中提供空腔里的电压。这种方法消除了引线焊接，因而也消除了金焊线高温扩散的失效机制［Khan 等，1994］。由于密封玻璃应用在 $T_\delta = 750℃$，所以碳化硅/玻璃的初始界面假定为自由应力状态，温度下降到室温之前，组分收缩导致热膨胀系数（CTE）失配，从而引入了薄膜应力。这一由封装引入的应力是在循环温度漂移下传感器不稳定的主要原因，采取具有相等 CTE 的组分将会消除这一封装引入的应力。选择 AlN 是由于其 CTE（$\alpha_{AlN} = 4.1 \times 10^{-6}/℃$）接近于碳化硅的 CTE（$\alpha_{SiC} = 3.7 \times 10^{-6}/℃$），玻璃的 CTE（约 $4.1 \times 10^{-6}/℃$）也接近于碳化硅，由此可以估算出封装过程中引入的应力：

$$\varepsilon_\delta = (\alpha_{glass} - \sigma_{SiC})(T_\delta - T) \tag{7-29}$$

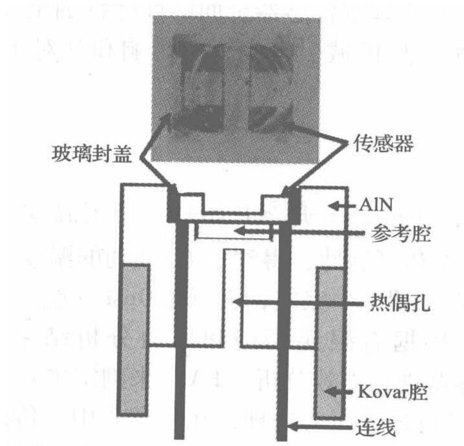


图 7-21 MEMS-DCA 封装俯视和剖面示意图，
特别反映了与传感器和用于温度补偿和校准的热电偶检查孔的直线连接

上式的计算结果与室温下在碳化硅表面约 300μm 的侧面残留应变接近。在安装中，碳

化硅传感器和科瓦合金管之间的距离要大于12mm，以保证科瓦合金和氮化铝之间的热机械应力不会传播到碳化硅传感器上去。

7.6.2　传感器参数仿真

在理想状态下，单臂电桥的电阻相同，电桥的输出 U_{oz}为零，但是，实际上电桥的输出是非零的 U_{oz}值，可以表示为

$$U_{oz}=\frac{U_{in}}{2}\left(\frac{R_2-R_1}{R_1+R_2}+\frac{R_4-R_3}{R_3+R_4}\right) \tag{7-30}$$

其中，R_1、R_2、R_3和 R_4是电桥电阻元件（Ω），U_{in}是输入电压（V）。

热机械封装引入的应力是影响 U_{oz}的另一个主要因素，具体到每个电阻中则归于外部应力和残余应变的相关变化，式（7-1）修正为：

$$\Delta R=R(\varepsilon+\varepsilon_\delta)GF \tag{7-31}$$

电阻的TCR接近于式（7-32）中的电阻值：

$$R(T)=R_o(1+\beta\Delta T) \tag{7-32}$$

其中，R_o是室温下的电阻，ΔT（℃）是相对于此温度的变化。

量规因数的温度影响可由式（7-33）表述：

$$G(T)=GF(1+\gamma\Delta T) \tag{7-33}$$

在未拉紧状态下（如无外加压力且传感器未封装），电桥的输出由式（7-30）和式（7-32）确定。在温度升高后对传感器进行封装，然后再降回室温，由此引入的残余应力见式（7-29），从而导致电阻和 U_{oz}变化。当压力和温度的同时作用所导致的电阻元件的相应变化，可由式（7-29）和式（7-31）~（7-33）联合描述：

$$\Delta R(T)=R_oG_o[1+(\beta+\gamma)\Delta T+\gamma\beta(\Delta T)^2](\varepsilon+\varepsilon_\delta) \tag{7-34}$$

因此，当传感器全部封装且无施加压力（$\varepsilon=0$）时，电阻随着温度的变化也带来了 U_{oz}的改变。随着工作温度的升高，ε_δ将会相应降低（张弛），电阻的改变受 β 的影响更大而受 γ 的影响变小。公式（7-34）对于理解传感器全面的性能特别重要，尤其是注意到温度补偿和传感校准。它也揭示了系统上热机械引入应力的影响和其对于长期输出稳定性上的有害影响。

7.6.3　AST 协议

AST 协议如图7-22所示，在从25℃升至开始临界稳定温度 $T_{unstable}$的范围内，我们评价了6H-SiC压力传感器的稳定性和可靠性，得到了 U_{oz}波动的温度。

室温下的初始压力测试在步骤1中完成，进行了0psi→p_{max}→0psi 的20个循环，步长为10%p_{max}，每一步持续10s。根据有限元模型和压力分析结果，最大压力 p_{max} 被预设为100psi。随后，对失效的传感器进行失效分析（FA）来判定失效机制。

通过步骤1的传感器则进行最大压力处理，在步骤2中，传感器被从室温加热到100℃且进行从0~100psi的20次循环测试。接着进行1h、零压力稳定性的温度增加测试，增压是以100℃的步长重复进行。当每个温度都继续进行直至在 $T_{unstable}$不稳定性时，发现了间歇进程。因而，步骤2确认了 U_{oz}保持稳定能达到的最大温度 T_{max}。在低于300℃的步骤2中显示，不稳定的器件将被筛选出去。

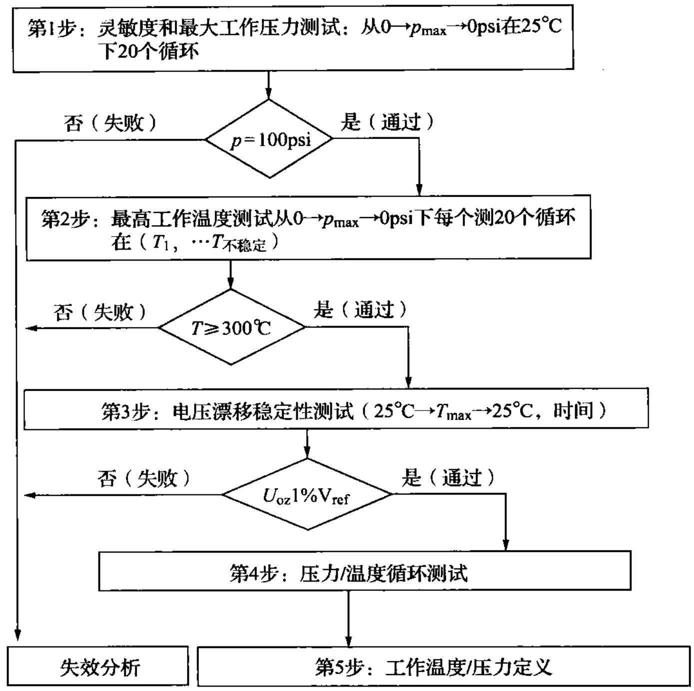


图 7-22 用于评价高温下碳化硅压力传感器长期稳定性的 AST 协议

T_{max}≥300℃的传感器被传入步骤 3，在步骤 3 开始前，记录与室温相关的偏移电压 U_{ozref}（25℃）和 U_{ozref}（T_{max}）。随后，随着时间的推移，两个温度之间（25℃和 T_{max}）的偏移电压值在每一个加热冷却的循环后都被记录下来。T_{max}的保持时间是任意选择的。传感器的稳定程度由零压力偏移电压对于温度两端的 U_{ozref}值之间的偏移来表示。

最后，在步骤 4 中，对通过的传感器实施另一个加压和温度处理循环（每一个压力和温度斜上升和斜下降的循环），以估算灵敏度、压力和温度。

7.6.4 传感器的稳定性

在参加测试的 12 个 6H-SiC 传感器中，只有六个通过了 AST 协议中的评价测试，对失效传感器的分析结果将随后发表。在通过测试的六个传感器中，三个的 T_{max}是 300℃，其他三个是 400℃。400℃下的一个典型传感器的 $U_{oz}(T)$ 如图 7-23a 所示，数据来自 AST 协议测试步骤 3，电桥输入电压 U_{in}为 5V。施加压力的初始值为 0psi，电桥输出电阻在 25 ~400℃之间由 476.63Ω 变至 479.39Ω。作为温度函数的全量程（100psi）的输出给出了传感器的工作范围和温度影响。在以上图表中，随着温度增加，$U_{oz}(p=0\text{psi}, T)$ 和 $U_0(p=100\text{psi}, T)$ 之间的差异略微变小。图 7-23b 和图 7-23c 则显示了不同温度下的压力函数的不同灵敏度，随着温度的升高，压力、输出电压、应变和灵敏度等特性都有所降低，这也与文献中的描述相吻合。在图 7-23c 中给出了 400℃的灵敏度，比室温下降低了约 40%。研究表明，在两种极端温度下，作为时间函数的灵敏度的漂移，数值保持在 ±1μV/V/psi，这分别相当于 25℃和 400℃的 2.9% 和 4.8% 误差。

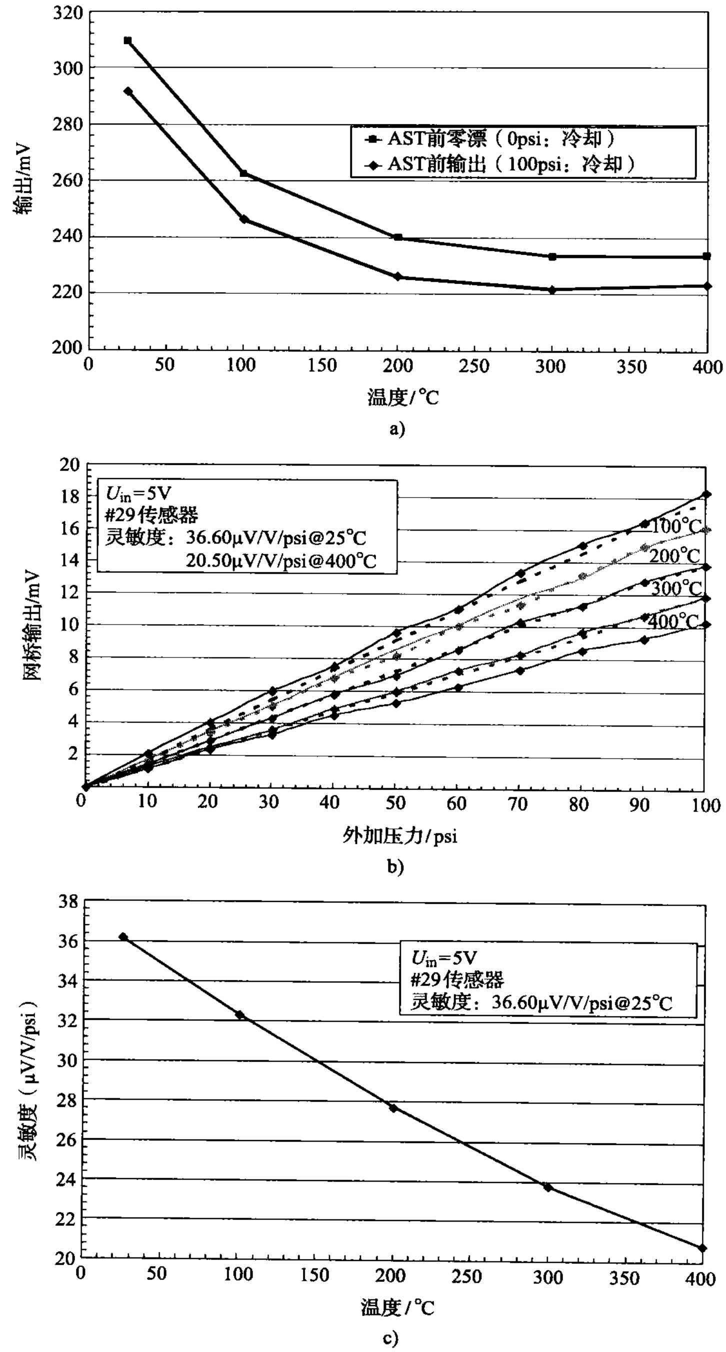
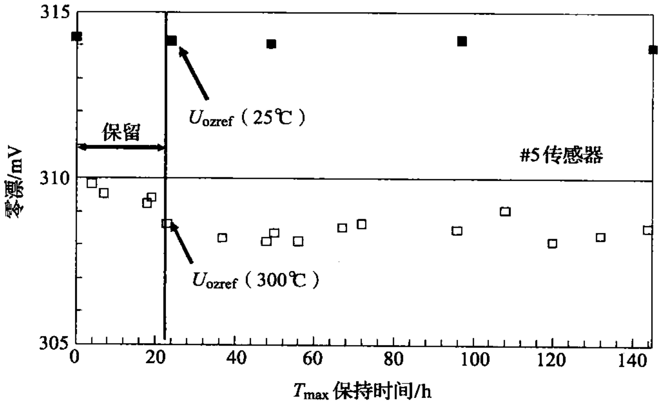


图 7-23

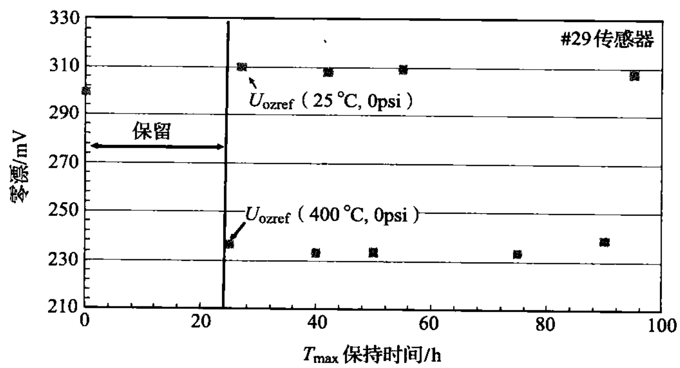
a）一个传感器经过 AST 协议步骤 3 之后的零点漂移，以及在 100psi 的满量程输出 b）步骤 3 之后的净电压。实线和虚线分别表示加热和冷却的偏移 c）经过 AST 步骤 3 之后的灵敏度的热稳定性

7.6.5 长期稳定性

传感器 U_{oz}的长期稳定性在步骤3进行评估，两批传感器分别经过从25℃到 T_{max}的升温和降温循环。T_{max}=300℃的结果如图7-24a所示，经过145h，U_{oz}(25℃，t）的最大漂移是0.5mV。T_{max}=400℃的结果如图7-24b所示，U_{oz}(25℃，t）和 U_{oz}(400℃，t）的最大漂移分别是1.9mV和2.0mV。在以上测试中，可以观测到 U_{oz}的漂移在参考值附近波动。



a)



b)

图 7-24

a）一个300℃器件经过145h循环加热到300℃并冷却过程的零点漂移的时间记录

b）一个400℃器件经过90h循环加热到400℃并冷却到室温过程的零点漂移

7.7 结论

适用于恶劣环境是研发SiC传感器技术的源动力，特别是高温、强振动和恶劣化学介质的环境。本章介绍了最近几年单晶SiC作为MEMS新一代技术的研究成果，主要有用来制造电阻和薄膜的电化学腐蚀方法，基于应变和压力的压阻特性研究，高温下传感器件和电子器件的高温金属化技术，SiC传感器长期稳定性评价等。

本章介绍了n型或p型SiC结构加工技术的光导选择性，利用该原理在n型外延层上通

过施加电化学腐蚀制造压阻，n 型外延层下的 p 型外延层可以阻止腐蚀过程。经过微调后形成了新的电阻制造工艺，适用于任何掺杂浓度的 n 型材料，需要先氧化多孔 SiC 来定义图形和去除残余物。对 n 型 SiC 晶片的背面腐蚀可以减薄硅片，并得到空腔和振动膜，这种工艺得到的空腔几乎没有腐蚀的凹陷和凸起的小丘，平均腐蚀速度约为 0.6 ~ 0.8μm/min。在 n 型 SiC 上形成了热稳定性很好的 $Ti/TaSi_2/Pt$ 欧姆接触，是 SiC 压阻传感器的电导连接。通过以上研究，第一代基于 6H-SiC 隔膜的压阻传感器已经批量生产，为以后的商业化作好了的技术准备。

致谢

本章的前 5 部分是在 Kulite Semiconductor Products，Leonia，NJ 的研究成果，得到了 NASA Glenn Research Center 的支持。非常感谢 Kulite 的主席 Dr. Anthony D. Kurtz，在他的支持和鼓励下我终于完成了这项富有挑战性的工作，并且在此基础上完成了我的博士论文。感谢我的导师 Dr. William N. Carr。感谢在 Israel Institute of Technology，Technion 期间 Drs. Ben Z. Weiss 和 Ilana Grimberg 给我的大力支持和帮助。同时，我在 Kulite 得到了 Alex N. Ned 的全程帮助，在此深表谢意。谢谢协助我做传感器件测试的 Mahesh Patel 和 Scott Goodman。感谢 NASA Glenn Research Center 的工程师们，特别是 Drs. Phillip G. Neudeck 和 Lawrence G. Matus，我在这里完成了 7.4 节 $Ti/TaSi_2/Pt$ 金属化。可靠性评价的工作是 Dr. Ender Savrun、Sienna Technologies Inc. 的 Vu Nguyen 共同完成的，得到了 NASA Glenn 的 Technology Transfer Project 和 Glennan Microsystems Initiative 的资助。

参考文献

[1] Alexander's Gas and Oil Connections (2003) "DOE Adds Three New Projects to Deep Reservoir Drilling Program," *News and Trends: North America* 8(13).

[2] Andrews, J.M., and Phillips, J.C. (1975) "Chemical Bonding and Structure of Metal-Semiconductor Interfaces," *Phys. Rev. Lett.* 35, pp. 56–59.

[3] Azimov, S.A., Mirzabaev, M.M., Reifman, M.B., Uribaev, O.U., Khairullaev, Sh., and Shashkov, Yu.M. (1974) "Investigation of the Influence of Uniaxial Elastic Deformation on the Galvanomagnetic Properties of Hexagonal SiC," *Sov. Phys. Semicond.* 8(11), pp. 1427–1428.

[4] Beheim, G., and Salupo, C.S. (2000) "Deep RIE Process for Silicon Carbide Power Electronics and MEMS," *Proc. MRS 2000 Spring Meeting*, San Francisco, May 24–28, MRS Proc. 622, paper T8.9.

[5] Bellina, J.J., Jr., and Zeller, M.V. (1987) "Novel Refractory Semiconductors," *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 97, D. Emin, T.L. Aselage, and C. Wood, eds., Pittsburgh, PA., p. 265.

[6] Berg, J. von, Ziermann, R., Reichert, W., Obermeier, E., Eickhoff, M., Krötz, G., Thoma, U., Cavalloni, C., and Nendza, J.P. (1998) "Measurement of the Cylinder Pressure in Combustion Engines with a Piezoresistive β-SiC-on-SOI Pressure Sensor," *Tech. Proc., 4th Int. High Temp. Electron. Conf.*, pp. 245–249.

[7] Carrabba, M.M., Li, J., Hachey, J.P., Rauh, R.D., and Wang, Y. (1989) *Electrochem. Soc. Extended Abstr.* 89-1, p. 727.

[8] Castigliano, A. (1966) "*The Theory of Equilibrium of Elastic Systems and its Applications*," Dover, New York.

[9] Chamberlain, M.B. (1980) "*Thin Solid Films*," 72, pp. 305–311.

[10] Cox, R.H., and Strack, H. (1967) "Ohmic Contacts for GaAs Devices," *Solid State Electron.* 10, 1213.

[11] Davis, R.F., Sitar, Z., Williams, B.E., Kong, H.S., Kim, H.J., Palmour, J.W., Edmond, J.A., Ryu, J., Glass, J.T., and Carter, C.H., Jr. (1988) "Critical Evaluation of the Status of the Areas for Future Research Regarding the Wide Band Gap Semiconductors Diamond, Gallium Nitride and Silicon Carbide," *Mater. Sci. Eng.* **B1**, pp. 77–104.

[12] Herring, C., and Vogt, E. (1956) *Phys. Rev.*, **101**, p. 944.

[13] Huff, M.A., Nikolich, D., and Schmidt, M.A. (1991) "A Threshold Pressure Switch Utilizing Plastic Deformation of Silicon," *Transducers '91, Int. Conf. Solid State and Actuators Digest Tech. Papers*, p. 177.

[14] Guk, G.N., Usol'tseva, N.Ya., Shadrin, V.S., and Mundus-Tabakaev, A.F. (1974) "Piezoresistance of α-SiC under Hydrostatic Pressures," *Sov. Phys. Semicond.* **8**(3), pp. 406–407.

[15] Guk, G.N., Lyubimskii, V.M., Gofman, E.P., Zinov'ev, V.B., and Chalyi, E.A. (1974) "Temperature Dependence of the Piezoresistance π_{11} of n-Type SiC(6H)," *Sov. Phys. Semicond.* **9**, 104.

[16] JEDEC, See www.jedec.org for applicable standards.

[17] Jurgens, R.F. (1982) *IEEE Trans. Ind. Electron.* **1E-29**, pp. 107–111.

[18] Keyes, R.W. (1960) "*Solid State Physics*," vol. 11, Academic Press, New York.

[19] Khan, M., Fatemi, H., Romero, J., and Delenia, E. (1988) "Effect of High Thermal Stability Mold Material on the Gold-Aluminum Bond Reliability in Epoxy Encapsulated VLSI Devices," *Proc. 26th Int. Reliability Physics Symp.*, April, 12–14, pp. 40–49.

[20] Khan, F.A., and Adesida, I. (1999) "High Rate Etching of SiC Using Inductively Coupled Plasma Reactive Ion Etching in SF6-based Gas Mixtures," *Appl. Phys. Lett.* 75(15), pp. 2268–2270.

[21] Kuphal, E. (1981) "Low Resistance Ohmic Contacts to n-Type and p-InP," *Solid State Electron.* **24**, 69–78.

[22] Lely, J.A. (1955) *Bericht Deutsche Keram. Gesel.* 32: 229.

[23] Lie, L.N., Tiller, W.A., and Saraswat, K.C. (1984) "Thermal Oxidation of Silicides," *J. Appl. Phys.* **56**(7), pp. 2127–2132.

[24] Liu, S., Reinhardt, K., Severt, C., Scofield, J., Ramalingam, M., and Tunstall, C., Sr. (1996) "Long-Term Thermal Stability of Ni/Cr/W Ohmic Contacts on N-Type SiC," *Proc. 3rd Int. High Temp. Electron. Conf.*, pp. VII (9–13).

[25] Masheeb, F., Stefanescu, S., Ned, A.A., Kurtz, A.D., and Beheim, G. (2002) "Leadless Sensor Packaging for High Temperature Applications," *5th IEEE Int. Conf. Micro Electro Mechanical Systems*, pp. 392–395.

[26] Matus, L.G., Powell, J.A., and Salupo, C.S. (1991) "High-Voltage 6H-SiC p-n Junction Diodes," *Appl. Phys. Lett.* **59**, pp. 1770–1772.

[27] Mehregany, M., Zorman, C.A., Rajan, N., and Wu, C.H. (1998) "Silicon Carbide MEMS for Harsh Environments," *Proc. IEEE* **86**(8), pp. 1594–1609.

[28] Murarka, S.P. (1980) "Refractory Silicides for Integrated Circuits," *J. Vac. Sci. Technol*, 17(4), pp. 775–792.

[29] Neudeck, P.G., Okojie, R.S., and Chen, L.Yu. (2002) "High-Temperature Electronics—A Role for Wide Bandgap Semiconductors?" *Proc. IEEE* **90**(6), pp. 1065–1076.

[30] Okojie, R.S., Ned, A.A., Kurtz, A.D., and Carr, W.N. (1996) "α(6H)-SiC Pressure Sensors for High Temperature Applications," *Proc. 9th Int. Workshop Micro Electro Mechanical Systems*, pp. 146–149.

[31] Okojie, R.S. (1996) "Characterization and Fabrication of α(6H)-SiC as a Piezoresistive Pressure Sensor for High Temperature Applications," Ph.D. Thesis, New Jersey Institute of Technology, Department. Electrical and Computer Engineering, Newark, NJ.

[32] Okojie, R.S., Ned, A.A., and Kurtz, A.D. (1997) "Operation of Alpha 6H-SiC Pressure Sensor at 500°C." *Int. Conf. Solid State Sensors and Actuators*, 1997, vol. **2**, pp. 1407–1409.

[33] Okojie, R.S., Ned, A.A., Kurtz, A.D., and Carr, W.N. (1999) "Electrical Characterization of Annealed Ti/TiN/Pt Contacts on N-Type 6H-SiC Epilayer," *IEEE Trans. Electron. Devices* **46**(2), pp. 269–274.

[34] Okojie, R.S. (2005) "MEMS Direct Chip Attach Packaging Methodologies and Apparatuses for Harsh Environments," US Patent #6,845.664.

[35] Palmour, J.W., Davis, R.F., Astell-Burt, P., and Blackborow, P. (1987) "Science and Technology of

Microfabrication," *Mat. Res. Soc. Symp.*, R.E. Howard, E.L. Hu, S. Namba, and S.W. Pang, eds., Pittsburgh, PA, p. 185.
[36] Palmour, J.W., Kong, H.S., Waltz, D.G., Edmond, J.A., and Carter, C.H., Jr. (1991) "6H-Silicon Carbide Transistors for High Temperature Operation," *Proc. 1st Int. High Temp. Electron. Conf.*, pp. 229–236.
[37] Papanicolaou, N.A., Edwards, A.E., Rao, M.V., Wickenden, A.E., Koleske, D.D., Henry, R.L., and Anderson, W.T. (1998) "A High Temperature Vacuum Annealing Method for Forming Ohmic Contacts on GaN and SiC," *Proc. 4th Int. High Temp. Electron. Conf.*, pp. 122–127.
[38] Park, Y.S., ed. (1988) "*SiC Materials and Devices.*" Academic Press, New York.
[39] Pearson, G.L., Read, W.T., and Feldman, W.L. (1957) *Acta Met.* **5**, p. 181.
[40] Rapatskaya, I.V., Rudashevskii, G.E., Kasaganova, M.G., Iglitsin, M.I., Reifman, M.B., and Fedotova, E.F. (1968) "Piezoresistance Coefficients of n-Type α-SiC," *Sov. Phys. Solid State* 9(12), pp. 2833–2835.
[41] Razouk, R.R., Thomas, M.E., and Pressaco, S.L. (1982) "Oxidation of Tantalum Disilicide/Polycrystalline Silicon Structures in Dry O_2," *J. Appl. Phys.* **53**(7), pp. 5342–5344.
[42] Savrun, E., Nguyen, V., and Okojie, R.S. (2004) "A Silicon Carbide Pressure Sensor for High Temperature (600°C) Applications," Presented at the IMAPS Int. High Temperature Electronics Conf., Santa Fe, NM, May 17–20.
[43] Shor, J.S., Zhang, X.G., and Osgood, R.M. (1992) *J. Electrochem. Soc.* **139**, p. 1213.
[44] Shor, J.S., Okojie, R.S., and Kurtz, A.D. (1993) *Institute of Physics Conference Series* No. 137, Chapter 6, pp. 523–526.
[45] Smithells, C.J. ed. (1976), "*Metals Reference Book,*" 5th ed., Butterworth & Co., London.
[46] Streetman, B.E. (1990) "*Solid State Electronic Devices,*" 3rd ed., Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ.
[47] Timoshenko, S., and Woinowsky-Krieger, S. (1959) "*Theory of Plates and Shells,*" 2nd ed., McGraw Hill, New York.
[48] Ting, C.Y., and Wittmer, M. (1982) "The Use of Titanium-Based Contact Barrier Layers in Silicon Technology," *Thin Solid Films*, **96**, pp. 327–345.
[49] Toth, L.E. (1971) "*Transition Metals Carbides and Nitrides.*" Academic Press, New York.
[50] Tyson, S.M., and Grzybowski, R.R. (1994) "High Temperature Characteristics of Silicon-on-Insulator and Bulk Silicon Devices at 500°C," *Trans. 2nd Int. High Temperature Electron. Conf.*, Omni Charlotte Hotel, Charlotte, NC., p. 9.
[51] Waldrop, J.R., and Grant, R.W. (1993) "Schottky Barrier Height and Interface Chemistry of Annealed Metal Contacts to Alpha 6H-SiC: Crystal Face Dependence," *Appl. Phys. Lett.* **62**(21), pp. 2685–2687.
[52] Zeller, M.V., Bellina, J., Saha, N., Filar, J., Hargraeves, J., and Will. H. (1987) *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **97**, pp. 283–288.

第8章　用于碳化硅体微加工的等离子体反应深刻蚀

Glenn M. Beheim
Laura J. Evans
NASA Glenn Research Center

8.1　引言

恶劣环境下所需的MEMS器件是困扰硅基MEMS应用的难题，SiC由于自身所具备的优异材料特性，为制造高温电子器件和非常耐用的微结构提供了可能。SiC工艺与硅工艺有良好的兼容性，可以实现SiC和硅MEMS工艺的联合加工，因此具有很强的吸引力。然而，SiC的化学惰性却是一柄双刃剑，一方面使其抗腐蚀，另一方面却给其自身的微加工带来了很大的困难。

开发一套能够与现有硅微加工手段相兼容的SiC微加工技术是SiC MEMS的基础。目前微加工方法一般分为两类：体微加工技术和表面微加工技术。针对SiC的表面微加工工艺已经发展到了较高的水平［Song，2001］，虽然反应离子刻蚀（RIE）工艺能够刻蚀几微米厚的SiC薄膜［Yih，1997］，但是，在需要刻穿SiC薄膜时RIE缺少选择性，无论下面是硅还是氧化硅层，都限制了微模具技术的发展［Yasseen，1999］。可见，开发对SiC具有更好选择性的刻蚀技术是当务之急。

本章将重点讨论SiC体微加工技术，即加工几十到几百微米厚度的SiC微结构，目前有三种SiC体微加工技术：湿法腐蚀、微模具和等离子体反应深刻蚀（DRIE），它们各有千秋。

由于硅和碳之间具有很高的结合键能，所以传统的湿法腐蚀方法很难实现SiC体微加工。为了达到较高的湿法腐蚀速率，一般采用高于600℃的高温腐蚀工艺［Faust，1960］。尽管需要特殊设备，电化学腐蚀确实是一种更可行的SiC微加工手段［Shor，1994］，它不但有较高的腐蚀速率（>1μm/min），而且对其他材料具有高的选择比，因此能够高效地刻蚀出需要的图形；此外，它还能通过pn结的自停止刻蚀精确地控制深度。然而，电化学腐蚀的方向性较差，会导致严重的横向钻蚀。可见，为了能够准确地将图形转移到衬底上，我们需要一种具有良好方向性（即各向异性的）的刻蚀工艺，以保证侧壁的垂直度。

体微模具加工工艺克服了现有SiC深刻蚀工艺的诸多限制［Lohner，1999］。硅模具是采用体硅深刻蚀（DRIE）工艺加工而成，模具先经过化学气相淀积（CVD）被填入多晶SiC，然后再通过湿法腐蚀释放。采用这种方法已经能够加工出厚度相当且具有良好特征的SiC微部件。然而，浇铸形成的多晶SiC不具有单晶SiC那样优秀的机械和电子特性，因此影响了SiC MEMS器件的性能。如果SiC微结构需要与高质量的SiC电子器件集成时，单晶SiC片的深刻蚀技术就显得尤为关键。

需要指出的是，传统的平行板RIE并不适合SiC的深刻蚀（深度大于10μm），主要是

因为其刻蚀速率低，掩膜腐蚀速率高且方向性较差（尽管优于电化学腐蚀）。不过高密度等离子体反应技术为克服以上困难提供了技术手段，在硅的深刻蚀 DRIE 加工工艺的技术上，SiC 的深刻蚀工艺也越来越受到研究者的重视。

8.2 高密度等离子体刻蚀基本原理

高密度等离子体系统 HDP，通常具有比传统 RIE 高两个数量级的等离子体密度（指单位体积包含的离子数），这为衬底反应表面带来了更大的离子流量和更多的反应性原子，从而可以获得更高的刻蚀速率。同时，HDP 刻蚀是在较低压强下进行的，这就减轻了由散射离子引起的刻蚀侧壁弯曲，并且也有利于刻蚀剂和窄槽内外反应物的运输。此外，低压强还有助于获得较光滑的表面，因为被溅射出的掩膜材料不太可能被再次溅射到刻蚀表面上，从而避免了微掩膜、“长草” 和其他刻蚀残留物的出现。另一个重要优势是能够独立控制等离子体密度和离子轰击衬底的能量，实现刻蚀过程中化学和机械分量的自由调节，从而在刻蚀速率和掩膜腐蚀速率之间找到一个最佳平衡点，得到最佳掩膜选择性（指刻蚀过程中衬底相对掩膜的刻蚀速率之比，是深刻蚀中一个重要的参数，它决定着在给定掩膜厚度下可以刻蚀到的最大深度）。

目前常见的几种 HDP 系统包括：磁控增强 RIE（MERIE）、电子回旋振荡（ECR）、螺旋，以及电感耦合等离子体（ICP）系统等。MERIE 系统使用磁场将电子限制在等离子体内，虽然提高了等离子体密度，却影响了刻蚀的均匀性。在 ECR 系统中，等离子体电子被强磁体限制且由微波电子回旋频率来激发，在 2.45GHz 频率下实现谐振需要 875G（$1G=10^{-4}T$）的磁场。在螺旋反应器中，一个螺旋波由 RF 驱动的天线（1 ~ 50MHz）连接着相对弱的磁场（20 ~ 200G）来激励，这种系统能够产生高密度、均匀的等离子体，但是反应室具有较大的深宽比。以上几种 HDP 系统的详细资料可参考 Lieberman 的文献 [1994]。目前，电感耦合等离子体是 HDP 市场的主流，得益于其低成本和低复杂度。下面将详细讨论 ICP 反应器。

图 8-1 给出了 ICP 等离子体刻蚀系统的示意图，一般情况下，该系统通过流量控制器将 SF_6 送入反应器中，整个系统始终保持在低压强、高气体流量的运行状态下。刻蚀所需的等离子体则是通过对反应室陶瓷壁上的线圈施加 RF 功率获得的，该功率在反应器内产生一个时变的轴向磁场，并感应出一个方向电场以加速电子达到较高能量，回旋电场将电子限制在

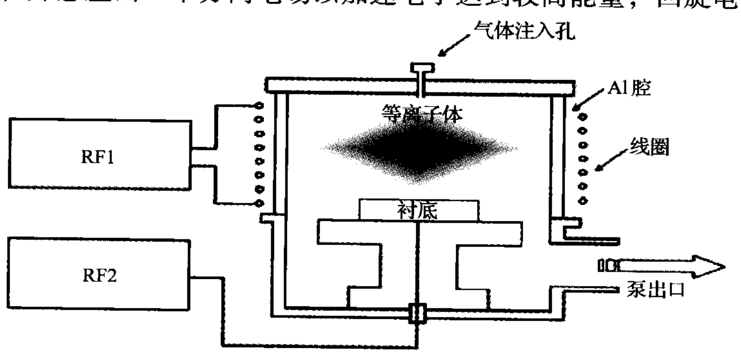


图 8-1 电感耦合等离子体刻蚀（ICP）系统示意图。RF 发生器由 RF1 和 RF2 标记

等离子体区域内，因此增加了电子脱离等离子体区域前与气体分子发生电离碰撞的可能性，从而使电离率增加，最终导致 ICP 等离子体密度的增加。此外，由于采用低压强，电子碰撞的平均自由程也相应增加，从而使电子可以加速到更高的能量。这样，在电子与气体分子的每一次碰撞中气体分子分解的可能性也大大增加，SF_6会产生活性自由基，如氟原子，ICP 可以获得比 RIE 更高质量的活性自由基。

与此同时，衬底承受着高流量的活性自由基并被高能离子轰击，第二个功率源则为承载硅片的电极施加 RF 功率。在交流电压的作用下，电子和离子被交替吸引。相对等离子体而言，质量较小的电子具有更高的活动性，因此电极可以获得负电荷并产生一个按时间平均的负电势，因此会起到排斥电子的作用，从而阻止净电荷的积累。另一方面，对离子而言这种电势梯度会导致离子漂移出等离子体区并被加速穿过暗区（或鞘层）。一般情况下，离子可以被加速到具有几十到几百电子伏的能量，这些高能离子对衬底所造成的损伤（如建立高度活性的悬挂键）可以极大地提高刻蚀速率。对于离子分布角度，倘若离子在鞘层不与气体分子发生散射碰撞，它将以正常的入射角撞击衬底。此外，由于 ICP 的工作压强较低，轰击离子仅会撞击水平的圆片表面而不会溅射到刻蚀侧壁，从而保证了刻蚀的高度各向异性。

8.3　SiC 刻蚀基本原理

针对 SiC 等离子体刻蚀，研究界已经对几种卤素刻蚀化学反应（如氯基、氟基、溴基等）开展了广泛而深入的研究［Leerungnawarat，2001］。其中，氟基的化学反应最容易实现，因为它使用无毒的反应气体，在反应中等离子体将惰性气体（如 SF_6）分解生成高度活性自由基，如氟原子。氟基刻蚀化学反应在硅的 DRIE 中已经得到了广泛的应用，一方面因为其便利，但最主要的原因还是氟等离子体能够提供经济高效的高刻蚀速率。同样，氟等离子体也能为 SiC 提供最高的刻蚀速率。因此，接下来我们将讨论 SiC 氟等离子体刻蚀的基本原理。

SiC 在氟基等离子体中的反应特点与硅完全不同。如图 8-2 所示，对硅而言，反应表面一旦暴露给氟原子，硅就会自发地与氟原子反应，产生易挥发的刻蚀产物（如 SiF_4和 SiF_2），并很快从反应表面解吸附，并且刻蚀在纵向和横向同时进行，从而迅速形成各向同性的刻蚀剖面。而对于 SiC 来说，由于其键能很高，SiC 等离子体干法刻蚀必须需要物理和化学两种反应过程，当 SiC 表面暴露给氟原子时，除非直接有能量施加到反应表面，否则其刻蚀速率将非常低。一般来说这种所需的能量是通过离子轰击得到的，离子轰击会产生一个各向异性的刻蚀剖面，如图 8-3 所

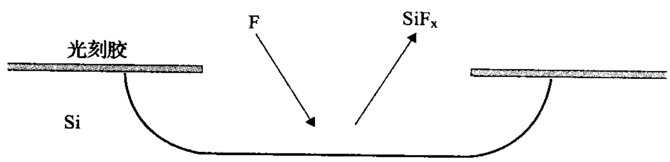


图 8-2　使用光刻胶做掩膜的氟等离子体硅刻蚀

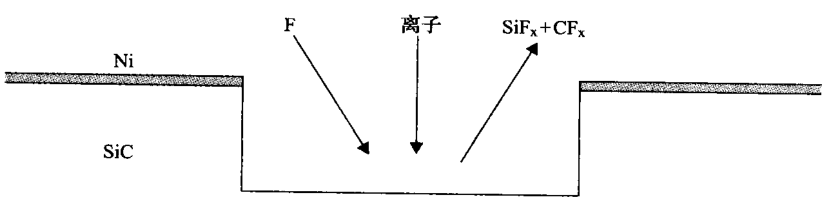


图 8-3　使用镍作掩膜的氟等离子体碳化硅刻蚀

示。它的原理是高能离子会破坏 SiC 晶格（即打开 Si-C 键），促成与氟原子的反应，进而生成易挥发的 SiF_x 和 CF_x。当高能离子的方向性很强时，只有水平表面会受到刻蚀，即可获得比较理想的各向异性刻蚀特性。

在氟基的硅 DRIE 中，各向异性剖面是通过调节工艺过程在刻蚀侧壁形成钝化保护层得到的，即常用的刻蚀/钝化交替技术，通过编程控制反应室的刻蚀和淀积气体切换［Bhardwaj，1995］。在刻蚀步骤中，位于衬底水平面上的聚合物被低能量的离子轰击去除，而位于侧壁上的聚合物则未受影响，从而形成保护层。适当的刻蚀与钝化比可以得到垂直侧壁，该侧壁在 SEM 中呈现波纹状。

在 SiC DRIE 中，虽然 SiC 材料与刻蚀气体的反应性较低，会使刻蚀剖面自发地呈现各向异性，但也会带来一些问题，包括刻蚀速率低、掩膜选择比低以及在刻蚀表面形成残留物等，这些都会导致 SiC 的 DRIE 变得比硅的 DRIE 更加困难。硅与氟基的高反应性使硅 DRIE 工艺可以获得较好的刻蚀速率、较高的掩膜选择比以及可控的侧壁等特点。此外，由于硅 DRIE 使用低能量的离子，其对光刻胶刻蚀掩膜和其他经济实用的掩膜都具有很高的选择比。而对于 SiC 的刻蚀工艺，光刻胶的刻蚀速率与 SiC 的刻蚀速率基本相当，因此必须选用其他掩膜材料。在硅 DRIE 工艺中，刻蚀与钝化交替进行且过程可控，能够较好地控制刻蚀剖面，而对 SiC DRIE 这种天生的各向异性刻蚀而言，要获得与硅刻蚀中类似的高深宽比结构则更困难。

通常，SiC 的干法刻蚀是采用一种能提供氟自由基的源反应气体与另一种能够控制或加强工艺效果的附加气体共同实现的。常用的源反应气体包括 CF_4，SF_6，NF_3，CHF_3，C_2F_6，附加气体包括氧气、氩气、氢气、氮气。其中，NF_3 和 SF_6 表现出最高的刻蚀速率，因为它们在等离子体中会迅速离解。尽管 NF_3 的刻蚀速率更快［Leerungnawarat，2001］，但是考虑到经济和安全等因素，SF_6 更适合作为源反应气体。C_2F_6 比 NF_3 和 SF_6 产生更少的单氟化合物（PFC）。为了进一步提高刻蚀速率并减少残留物的产生，还可以采用多种气体混合的方法。例如，在等离子体中添加氧可以起到提高反应性氟原子生成的作用，并且有利于碳以 CO_x 的形式挥发［Chabert，2001］，氧还有助于减少反应室侧壁上硫的淀积［Chabert，2001］。不过，如果附加的氧气过多，就会导致源反应气体浓度的降低，从而影响刻蚀速率；此外，在衬底表面形成的 SiO_n 也会进一步降低刻蚀速率［Khan，2001］。除了氧气，还可以添加氢气作为金属清除剂，如生成易于挥发的铝氢化合物（AlH_2）［Yih，1997］，同样，过多的氢也会导致刻蚀速率的下降（由其与氟原子的气相反应所导致），增加交叉污染的风险，以及深宽比的减小（产生的聚合物会形成向外侧倾斜的侧壁，从而限制了刻蚀沟槽的深度）。添加非反应性气体（如氩、氦或氮等）可以增强衬底表面的物理溅射，它们将溅射掉刻蚀表面的抗蚀剂，从而减少刻蚀区域残留物的形成，提高刻蚀效率。

由于 SiC 刻蚀所需要的离子能量很高，所以光刻胶不能作为刻蚀掩膜，目前已有几种材料被选为 SiC 刻蚀的掩膜，包括铝、铜、镍、铟锡氧化物（ITO）、铬、钛、SiO_2、SnO_2、Si_3N_4 等。为了达到深刻蚀的目的，掩膜需要具有高选择比（一般大于 40）。镍是迄今为止较好的 SiC 掩膜，它不仅具有良好的选择比，而且微掩膜效应也比其他金属掩膜小。有研究指出，铝掩膜在含氧等离子体中具有极高的选择比，因为铝表面在氧等离子中变成很难被溅射的 Al_2O_3［Cho，2001］，美中不足的是，铝具有很强的微掩膜倾向。此外，有研究发现铜在 SF_6 刻蚀中具有比镍和铝更高的选择比，因为在铜掩膜上会形成一层足够厚的抗溅射金属

氟化物 [Kim，2004]。

在 SiC 刻蚀中，微掩膜是一个严重的问题，即刻蚀表面上的残留物。高能量离子对掩膜的刻蚀使溅射出的掩膜材料重新淀积到 SiC 表面，进而形成微掩膜。另外，电极表面和反应器侧壁的溅射腐蚀也会加剧微掩膜。加之此时的刻蚀是高度各向异性的，所以微掩膜不但不会被钻蚀掉，反而会逐渐形成柱状形貌（即常说的“长草”）和其他残留物。如果压强高的话，被溅射出的掩膜材料就更容易被溅射回 SiC 表面，从而增加了微掩膜形成的可能性。

底部钻蚀是 SiC 刻蚀中另一个经常遇到的问题。通常，离子流量在侧壁底部增强，导致刻蚀速率增加并产生沟槽。底部钻蚀效应可以通过降低离子能量或增加压强来减小，然而，这些调整将会降低 SiC 刻蚀速率。

来自反应器的污染可以通过在表面涂敷石墨、kapton®、硅、SiO_2或 Teflon® 解决 [Yih，1997]。

8.4 SiC DRIE 的应用

8.4.1 回顾

在 MEMS 工艺中，产量是评价某种工艺能力的关键指标，因此开发高速率的 SiC 刻蚀工艺是很多研究小组的努力方向，已经有几种 HDP 反应器的 SiC 刻蚀速率可以大于 1μm/min，与硅 DRIE 速率（一般 2μm/min）相当。然而，要获得如此高的 SiC 刻蚀速率，必须采用高能量离子轰击，这不但降低了掩膜的选择性，也大大限制了高深宽比结构的刻蚀。此外，由于微掩膜倾向的加剧，高速的刻蚀也很难得到平滑的刻蚀表面。2001 年，Leerungnawarat 对传统 RIE 和 HDP 获得高刻蚀速率的研究做了系统的总结，比较有代表性的列举如下：

Sheridan 等人采用平行板 RIE 以 0.23μm/min 的速率刻穿 80μm 厚的 SiC 衬底 [Sheridan，1999]，采用的源反应气体是 NF_3，反应室压强相对较高（达到 225mTorr），它一方面使反应离子高度集中，另一方面还降低了离子能量，从而使得掩膜溅射较少。由于 SiC 深刻蚀对电镀镍合金掩膜的选择比只有 25，所以必须采用较厚的掩膜。此工艺在刻蚀约 100μm 直径的通孔时，保持了很好的各向异性效果，但是在如此高的压强下，离子的散射限制了刻蚀结构的深宽比。

Chabert 研究小组采用螺旋 HDP 反应器进行 4H-SiC 的刻蚀 [Chabert，2001]，源反应气体是 SF_6和 25%（体积分数）的氧气，研究表明附加氧气不会影响刻蚀速率，但可以阻碍硫化物在反应器侧壁上的淀积。采用 50μm 厚的镍薄片作为遮挡掩膜，用时 6h 刻穿了 330μm 厚的 4H-SiC 衬底，刻蚀速率为 0.9μm/min，镍掩膜的选择比为 40 : 1，刻蚀速率最高可达 1.35μm/min，但是此速率下形成的表面非常粗糙。

Khan 等采用 ICP 反应器实现了 140μm 的 6H-SiC 刻蚀 [Khan，2001]，反应气体为 SF_6 和 20%（体积分数）氧气的混合气，反应室压强为 8mTorr，总流速为 10sccm。ICP 线圈功率为 900W，偏压在 -300V 到 -390V 之间变化。为了保持高达 820nm/min 的刻蚀速率，在刻蚀过程中要不断地增加偏压，来补偿随着刻蚀深度的增加而带来的粒子输运降低，对电镀镍掩膜的选择比大约是 40。

采用 SF_6 与 25%（体积分数）氧气混合，利用 ICP 反应器刻蚀了 100μm 深的 4H-SiC 圆片［Cho，2001］。刻蚀速率大约为 0.6μm/min，压强为 5mTorr，总流速为 15sccm。电镀铝掩膜的选择比大于 50。实验发现，向源反应气体中添加氧气可以增加铝掩膜的选择性，原因是铝表面氧化会形成更加抗溅射的 Al_2O_3。SEM 图像显示出几乎垂直的粗糙侧壁和非常干净的圆形底表面，表面干净可能是因为被刻蚀的特征图形的宽度较窄（小于 50μm）。

［Tanaka，2001］利用磁控增强的 ICP 反应器刻蚀了烧结的 SiC 衬底，采用 SF_6 和氧气混合气体，电镀镍掩膜的选择比大约是 27。实验发现，向 SF_6 添加 5%（体积分数）的氧气可以获得无残留物的沟道，而过大比例的氧气和无氧气都会产生草状的残留物。优化的刻蚀条件如下：5% O_2，1.8mTorr，150W 源功率，150W 阶段功率，实现了 0.51μm/min 的刻蚀速率，并刻蚀了 216μm 深。实验中，由于掩膜宽度的不同而出现了明显的微负载效应，宽度小于 100μm 和大于 1mm 的结构，底表面没有残留物，而 170μm 宽的槽底部则有残留物。此外，实验还观察到由于镍掩膜退化而导致沟道上部变成锥形。

Leerungnawarat［2001］通过实验测定了 SF_6 的刻蚀速率与掩膜宽度或者芯片暴露比例之间的关系，实验系统研究了最大直径为 150μm、暴露比例从 20% ~ 100% 的情况，结果表明，刻蚀速率随着圆片直径和暴露区域的增加而下降。

［Kim，2004］利用磁控增强的 ICP 反应器，采用 3μm 厚的铜掩膜在 6H-SiC 衬底上进行了 20μm 的深刻蚀。刻蚀条件为：1500W 源功率，-150V 偏压，10mTorr 压强，50sccm SF_6 源气流。刻蚀速率大约是 1150nm/min。该研究发现铜掩膜的选择比为无限大。

［Beheim，2000］利用 SF_6 ICP 反应器得到了深 45μm 的光滑刻蚀表面和 100μm 厚 6H-SiC 圆片的刻蚀通孔。在 0.3μm/min 的刻蚀速率下，镍掩膜的选择比是 80。

以上是比较有代表性的研究成果。下一节我们将详细讨论我们实验室在 SiC DRIE 方面已经取得的实质性进展。

8.4.2 SiC DRIE 的应用：实验结果

本节主要介绍使用电感耦合等离子体反应器（STS Multiplex ICP）的 SiC DRIE 实验结果，这种设备的反应室有一个全自动负载锁和一个 1000L/s 带干燥后备泵的涡轮泵，采用氦制冷，即氦被输送到静电夹持的圆片背面从而向水冷夹盘提供有效的热传导。我们采用的衬底尺寸从 10mm 的方形到直径 50mm 的圆片不等，通过薄光刻胶粘到 4in 硅片上，采用硅承载片（刻蚀速率约 2μm/min）有助于降低由 SiC 表面上抗刻蚀材料溅射引起的表面粗糙度。

剥离是加工镍和 ITO 掩膜的一种方便手段，3.5μm 厚的 ITO 掩膜很容易剥离，而蒸发的镍掩膜由于受到应力的限制厚度一般小于 2500Å。对于很深的刻蚀，15μm 厚的镍掩膜只能通过选择性电镀来加工。

我们开展了一系列的实验来考察工艺参数对 SiC 刻蚀速率和掩膜选择比的影响，选用的主要工艺条件是：线圈功率为 800W，源反应气体为 100% 的 SF_6，在设备允许的条件下选择尽可能高的气体流量。衬底采用 10mm 方形 n 型的 4H-SiC，以蒸发的镍作为刻蚀掩膜。

图 8-4 给出了在 75W 固定平板功率下 4H-SiC 刻蚀速率同压强的对应关系。在 3mTorr 时

得到了最高刻蚀速率0.30μm/min。4H-SiC刻蚀速率与6H-SiC的刻蚀速率的差别不明显[Beheim，2000]。实验还发现，掺杂类型对刻蚀速率的影响也非常小。

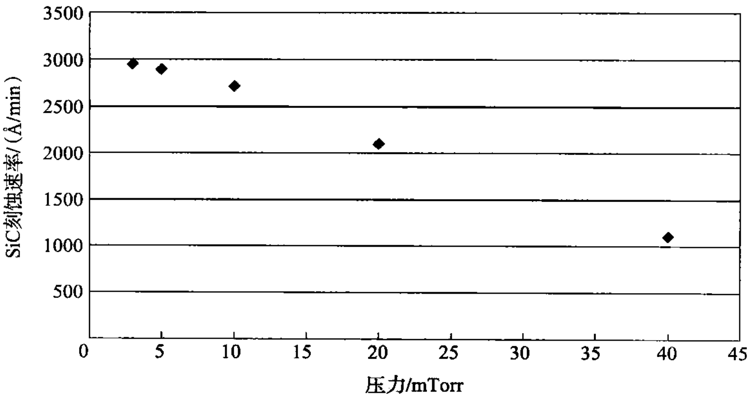


图8-4 在800W线圈功率、75W平板功率和100% SF_6条件下，4H-SiC刻蚀速率同压强的对应关系

图8-5给出了SiC刻蚀速率、镍掩膜选择比与平板的功率之间的对应关系。由于平板功率决定着离子轰击衬底的能量，实验发现，随着离子能量的增加，掩膜选择比会降低，这是因为离子能量的增加也增强了掩膜溅射。在75W平板功率的条件下，刻蚀速率为0.30μm/min，镍掩膜的选择比为125。

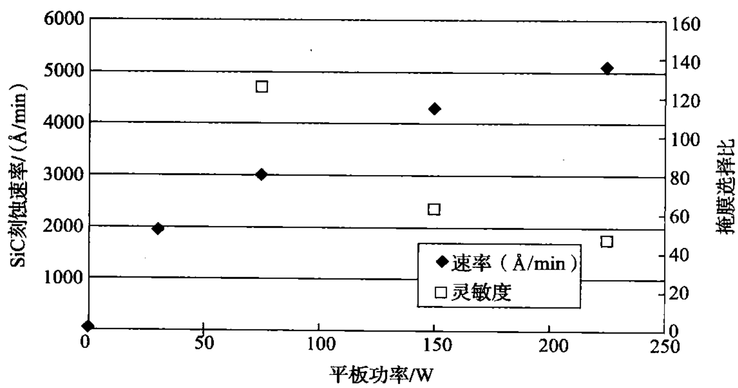


图8-5 在800W线圈功率、5mTorr压强和100% SF_6条件下，4H-SiC刻蚀速率以及镍掩膜选择比同平板功率的对应关系

此外，我们还系统研究并测定了不同工艺参数对深刻蚀表面特征的影响。结果表明，在5mTorr压强、75W平板功率、800W线圈功率和55sccm SF_6的条件下，能够获得满足多种应用的深刻蚀结果。相对以上工艺参数，增加平板功率会带来较低的掩膜选择比，增强压强会增加残留物的产生，反之较低的压强会导致侧壁底部钻蚀的增加。

研究还发现，刻蚀后的表面特征受表面初始洁净度的影响很大。研究中尝试了许多清洗措施（溶解剂、热硫酸、氧化后氢氟酸等），但结果都不理想。在装入反应室前，先用标准清洗方法清洁6H-SiC衬底的典型刻蚀结果，如图8-6所示，当刻蚀到45μm深后，

刻蚀表面覆盖着很多微凹坑和柱状的残留物，因此初始的清洁表面在 SiC DRIE 中显得尤为重要。

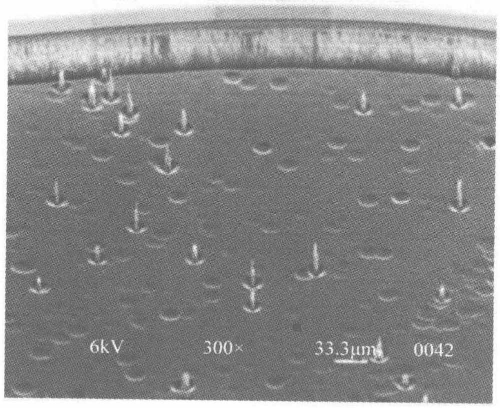


图 8-6　6H-SiC（n 型）衬底，采用 100% SF_6刻蚀 45μm 深。SiC 衬底在刻蚀前采用热硫酸清洗。电镀镍刻蚀掩膜没有被剥去

实验发现，原位等离子体清洗对深度 75μm 左右的刻蚀非常有效。图 8-7 给出了在 DRIE 工艺之前及时用氩对 SiC 表面进行溅射清洗随后刻蚀 45μm 的结果，可见表面非常干净光滑。氩溅射清洗的缺点是对掩膜的刻蚀很厉害，10min 的氩溅射清洗会去除 1μm 的 ITO 或 2500Å 的镍，而只能去除 800Å 的 SiC。采用适当能量离子轰击（75W 平板功率）的氧等离子体清洗工艺的清洗效果与氩溅射相当，且对掩膜的刻蚀很少。然而，对于 ITO 掩膜，氧等离子体预处理会在 SiC 表面留下抗刻蚀的残留物，除非掩膜开口宽度足够大（>100μm）。

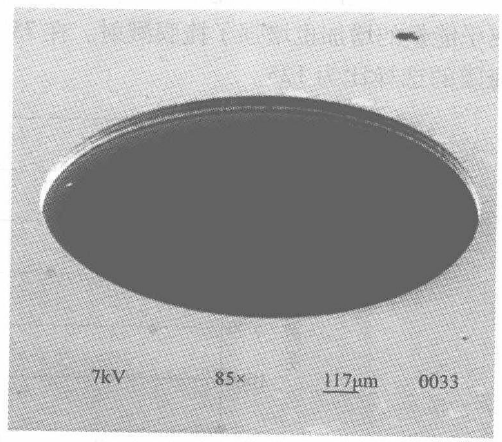


图 8-7　n 型 6H-SiC，首先使用氩溅射清洗，然后采用 100% SF_6刻蚀出 45μm 深直径 1mm 的井。ITO 掩膜已经被剥去

如果 SiC 表面在深刻蚀前进行过等离子体清洗处理，那么刻蚀表面在初始阶段是平滑的，随着刻蚀深度的增加，会先出现微凹坑，随之而来的是粗糙的残留物，具体来说，当刻蚀深度小于 75μm 时，表面平滑，但之后刻蚀表面将变得越来越粗糙。图 8-8 显示了一个经过氧等离子体清洗预处理的 p 型 6H-SiC 衬底刻蚀 160μm 的结果，对粗糙残留物的成分分析显示其中含有少量铝，显然，残留物是由真空腔内部溅射出的铝微掩膜造成的，特别是在被刻圆片周围覆盖着直径 200mm 电极外侧区域的铝氧化物均匀保护壁。我们对只有微凹坑状的残留物也进行了分析，由于因为微凹坑是刻蚀中局部加速造成的，溅射的铝会很自然地聚集到微凹坑中，将起到微掩膜的作用。如果没有微凹坑的存在，铝将在刻蚀表面一直运动直到被溅射掉，而不会造成表面的粗糙化。实验

中，不进行等离子体清洗预处理时，残留的碳氢化合物和水会大量增加微凹坑的密度。X射线光谱仪测定的结果显示，被刻蚀的SiC表面覆盖有一层很薄的（<10Å）碳氟化合物，起到了调节刻蚀反应的中间作用。众所周知，氢可以削减被刻蚀硅表面上这种碳氟化合物的厚度和钝化特性，因此，可以解释为由氢污染物导致局部刻蚀加速，从而产生明显的微凹坑。随着刻蚀进行中微凹坑的不断增加，尽管之前进行了等离子清洗，但反应腔背面的真空腔里还是出现了明显的污染物。

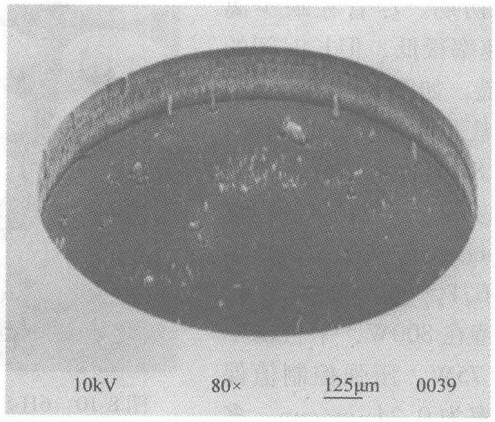


图8-8　p型6H-SiC，首先使用高能离子轰击氧等离子体清洗，然后采用100% SF_6刻蚀出160μm深直径1mm的井。ITO掩膜已经被剥去

在刻蚀过程中，增加氩气稀释SF_6气体就在整个刻蚀过程中形成连续的溅射清洗，从而得到平滑的表面，一个有效的配比是，85% Ar和15% SF_6，其他参数与基本工艺条件一致（即5mTorr压强、800W线圈功率、75W平板功率）。85%氩的稀释将SiC的刻蚀速率从0.30μm/min降低到0.22μm/min，镍掩膜的选择比也从125降低到55，ITO的选择比仅为20，已经不能满足深刻蚀的要求了。对于使用氩稀释SF_6的DRIE，镍掩膜一般是采用电镀工艺制备。图8-9给出了使用SF_6和85%氩对p型6H-SiC刻蚀245μm后得到的平滑表面，掩膜为6μm厚的电镀镍。

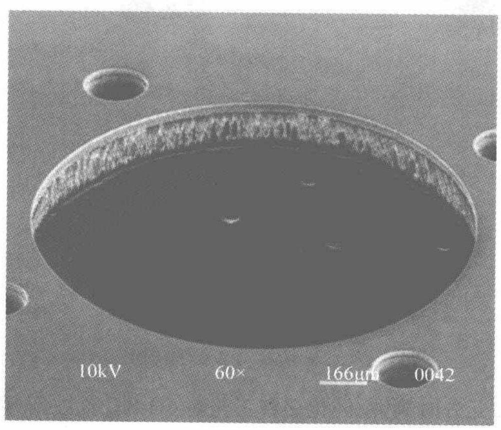


图8-9　p型6H-SiC，首先使用氩溅射清洗，然后采用SF_6+85% Ar刻蚀工艺刻蚀出245μm深直径1mm的井。电镀镍刻蚀掩膜没有被剥去

硅 DRIE 工艺通过刻蚀/钝化步骤的交替进行，可以获得 30 甚至更大的深宽比，它首先是各向同性的刻蚀，随后切换到钝化，即在衬底及侧壁上均匀涂敷一层聚合物薄膜，在随后的刻蚀步骤中使用低能量的离子轰击，这样底部水平面上的聚合物很快被刻掉，而侧壁上的聚合物仍然保留，从而抑制了横向刻蚀，如此交替循环，就形成了侧壁陡直的高深宽比结构。

适用于加工高深宽比 SiC 微结构的深 RIE 工艺，目前还处于发展的初期。尽管在缺少离子轰击的情况下 SiC 刻蚀速率很低，但长时间的刻蚀中会导致侧壁非常粗糙，如图 8-9 所示。为了减少横向刻蚀，可以考虑采用多元分时刻蚀/钝化工艺，如图 8-10 和图 8-11 所示，可以得到令人满意的适当高深宽比的 SiC 结构。未经优化的工艺条件如下：通以 70sccm SF_6气流的刻蚀步骤持续 30s；通以 80sccm C_4F_8气流的钝化步骤持续 7s，线圈功率始终维持在 800W，平板功率仅在刻蚀步骤时是施加为 75W，压强控制值保持在 15%，得到的刻蚀速率为 0.24μm/min。多元分时刻蚀/钝化工艺之前，进行 10min 氩气溅射预处理，可以为深刻蚀工艺提供干净的刻蚀表面，但也会使电镀镍掩膜的边缘圆弧化，如图 8-10 和图 8-11 所示。为使刻蚀深度大于 50μm，必须减少氩气预处理的时间，从而使镍掩膜保持接近方形的边缘，这种方形轮廓有利于深刻蚀，如图 8-11 所示，该工艺产生的侧壁轻微向外侧倾斜，50μm 深沟道的宽度从顶部的 10μm 减少到底部的 8μm。从图 8-10 和图 8-11 中都明显看出侧壁底部的钻蚀。目前，该工艺正在进一步优化，从而可以进一步提高刻蚀侧壁的垂直性，减小侧壁表面粗糙度，减小钻蚀，并增加刻蚀深度。

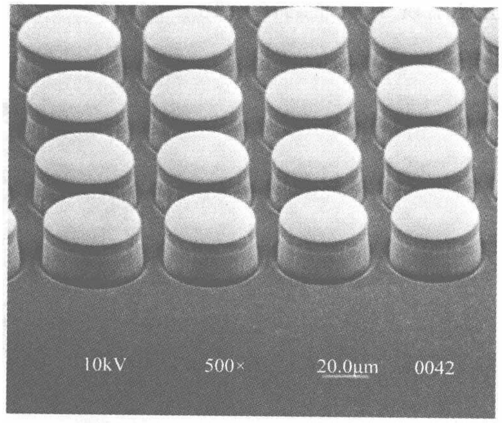


图 8-10　6H-SiC，首先进行氩溅射清洗，然后使用多元分时刻蚀/钝化交替工艺刻蚀出 26μm 深适度深宽比图形

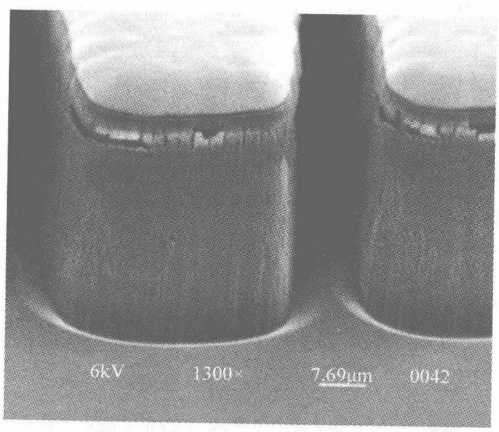


图 8-11　使用多元分时刻蚀/钝化交替工艺对 6H-SiC 刻蚀到 50μm 深时出现的钻蚀。镍掩膜开始从边缘消退，从而导致刻蚀在侧壁聚合物涂层后面发生

8.4.3 SiC DRIE 的应用：体微加工工艺的 SiC 压力传感器

本节介绍SiC DRIE 的实际应用，一个利用体微加工工艺加工的工作在500℃高温下的压阻式 SiC 压力传感器。硅压阻压力传感器是最早的 MEMS 传感器，也是 MEMS 器件的典型代表之一，一般采用各向异性湿法刻蚀来加工，虽然硅是一种非常理想的弹性材料，但是，随着温度的升高，硅会发生塑性变形，这限制了它在高温下的应用。SiC 则是一种高温压力传感器的理想材料，因为 SiC 材料在极高温度（>1000℃）下，仍然可以保持出色的机械特性，所以，SiC 压力传感器是一种非常有前途的适用于高温高压等恶劣环境下的 MEMS 传感器，其中，SiC 体微加工工艺是制备 SiC 压力传感器的关键技术之一。

图 8-12 给出了一个封装后的 SiC 压力传感器［Ned，2001］，其中，传感器芯片粘附在玻璃上（其操作温度不能超过500℃），SiC 膜片通过 DRIE 工艺获得，即在 120μm 厚6H-SiC 圆片背面刻蚀一个直径 1mm、深 60μm 的井，然后采用各向同性的电化学腐蚀去除几微米 SiC 来得到侧壁底部的钻蚀沟道，避免造成应力集中削弱膜片。在膜片正面，在 n 型外延层里形成四个 SiC 压阻构成单臂电桥，其中两个位于膜片边缘，另外两个位于膜片中心，边缘的压阻对压力敏感性最强，而膜片中心的压阻则敏感性较弱，并且信号相反。单臂电桥的输出对设置在边缘与中心的压阻差作出响应，温度带来的阻抗变化被对称结构补偿。一个包括钛、硅化钽、铂的三层金属化系统被用于 SiC 压阻的欧姆接触，位于下面的 p 型外延层提供电学隔离。

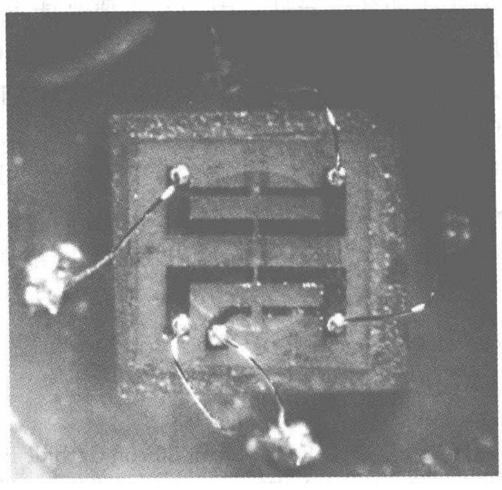


图 8-12　封装后的 SiC 压力传感器。通过半透明 SiC 可以看到井区边缘，已经被刻到圆片背面形成环形膜片。金属覆盖的连接压阻的 n 型 SiC 非常清楚，但 n 型 SiC 压阻比较模糊。在顶部和底部有一个 U 形压阻压在膜片边缘，还有两个垂直方向的线性测量计位于膜片中心

采用 SiC DRIE 工艺制造的膜片厚度均匀且结构尺寸控制精确，这些膜片不但灵敏度高，而且保证传感器阵列具有高度一致的响应特性。

最近，Masheeb 等人开发了一种改进的封装方法［Masheeb，2002］，如图 8-13 所示，使用导电玻璃连接引脚和芯片上的焊垫代替铅，在这种无铅的传感器里，压力传感器芯片倒置，从而使金属互联不再暴露于恶劣的测量环境中。目前的主要工作是将操作温度提升到

500℃以上，并提供一种温度补偿方法。

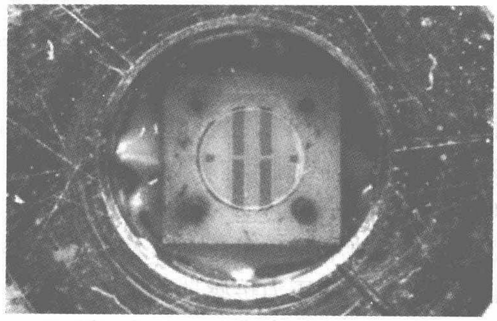


图 8-13 无铅封装的 SiC 压力传感器芯片。SiC 芯片背面暴露在恶劣的测量环境中。通过半透明的 SiC 可以看到芯片正面密封腔中免于氧化的金属

8.5 结论

SiC DRIE 是开发应用于恶劣环境的 SiC MEMS 器件的关键技术之一。高密度等离子体刻蚀技术使得 SiC DRIE 成为可能，因为它提供了深刻蚀所需的高化学反应性、低操作压强以及对离子能量的独立控制。由于 SiC 的化学惰性大，所以造成 SiC DRIE 与硅 DRIE 的差别相当大。首先，SiC DRIE 具有天生的各向异性，因为它需要高能离子轰击来获得获得一定的刻蚀速率。其次，必须使用非反应性掩膜，如镍和 ITO。再次，SiC DRIE 可达到的刻蚀深度一般受限于刻蚀掩膜的溅射腐蚀。通常，较高的离子能量可以增加 SiC 的刻蚀速率，但是该方法会使掩膜的选择比降低到令人无法忍受的程度。此外，对于那些光滑无残留物的表面，刻蚀深度会受到反应腔背景污染物的限制。为了解决这一问题，可以通过引入氩气对表面进行连续的溅射清洗，但值得注意的是这会影响刻蚀速率和掩膜选择比。目前，SiC DRIE 工艺已经很好地应用于低深宽比微结构的加工，如压力传感器。然而，高深宽比 DRIE 工艺的研究仍然处于起步阶段。

参考文献

[1] Beheim, G., and Salupo, C.S. (2000) "Deep RIE Process for Silicon Carbide Power Electronics and MEMS," in *Proc. MRS 2000 Spring Meeting*, MRS Proc. 622, paper T8.9, 24–28 May, San Francisco.

[2] Bhardwaj, J.K., Ashraf, H. (1995) "Advanced Silicon Etching Using High Density Plasmas," *Micromachining and Microfabrication Process Technology*, K.W. Markus, ed., Proc. SPIE 2639, pp. 224–33.

[3] Chabert, P. (2001) "Deep Etching of Silicon Carbide for Micromachining Applications: Etch Rates and Etch Mechanisms," *J. Vac. Sci. Technol. B*, **19**, pp. 1339–45.

[4] Cho, H., Lee, K.P., Leerungnawarat, P., Chu, S.N.G., Ren, F., Pearton, S.J., Zetterling, C.M. (2001) "High Density Plasma Via Hole Etching in SiC," *J. Vac. Sci. Technol. A*, **19**, pp. 1878–81.

[5] Faust, J.W. (1960) *The Etching of SiC*, O'Connor, J.R., and Smiltens, J., eds., Pergamon Press, London/Oxford.

[6] Khan, F.A., Roof, B., Zhou, L., Adesida, I. (2001) "Etching of Silicon Carbide for Device Fabrication and through Via-Hole Formation," *J. Electron. Mater.*, **30**, pp. 212–19.

[7] Kim, D.W., Lee, H.Y., Park, B.J., Kim, H.S., Sung, Y.J., Chae, S.H., Ko, Y.W., Yeom, G.Y. (2004) "High Rate Etching of 6H-SiC in SF_6-Based Magnetically-Enhanced Inductively Coupled Plasmas," *Thin Solid Films*, **447–448**, pp. 100–04.

[8] Leerungnawarat, P., Hays, D.C., Cho, H., Pearton, S.J., Strong, R.M., Zetterling, C.M., Ostling, M. (1999) "Via-Hole Etching for SiC," *J. Vac. Sci. Technol. B*, **17**, pp. 2050–54.

[9] Leerungnawarat, P., Lee, K.P., Pearton, S.J., Ren, F., Chu, S.N.G. (2001) "Comparison of F_2 Plasma Chemistries for Deep Etching of SiC," *J. Electron. Mater.*, **30**, pp. 202–06.

[10] Lieberman, M., Lichtenberg, A. (1994) *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*, John Wiley, New York.

[11] Lohner, K.A., Chen, K.-S., Ayon, A.A., and Spearing, S.M. (1999) "Microfabricated Silicon Carbide Microengine Structures," in *Proceedings of the MRS 1998 Fall Meeting-Symposium AA, Materials Science of MEMS*, MRS Proc. 546, pp. 85–90, 1–2 December, Boston.

[12] Masheeb, F., Stefanescu, S., Ned, A.A., Kurtz, A.D., and Beheim, G. (2002) "Leadless Sensor Packaging for High Temperature Applications," in *15th* IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS), pp. 392–95, 20–24 January, Las Vegas.

[13] Ned, A.A., Kurtz, A.D., Masheeb, F., and Beheim, G. (2001) "Leadless SiC Pressure Sensors for High Temperature Applications," in *Proc. ISA 2001, Instrument Society of America Annual Conference*, 10–13 September, Houston, TX.

[14] Sheridan, D.C., Casady, J.B., Ellis, C.E., Siergiej, R.R., Cressler, J.D., Strong, R.M., Urban, W.M., Valek, W.F., Seiler, C.F., and Buhay, H. (1999) "Demonstration of Deep (80 (m)) RIE Etching of SiC for MEMS and MMIC Applications," in *Proc. International Conference on Silicon Carbide and Related Materials 1999*, pp. 1053–56, 10–15 October, Research Triangle Park, NC.

[15] Shor, J.S., and Kurtz, A.D. (1994) "Photoelectrochemical Etching of 6H-SiC," *J. Electrochem. Soc.* **141**, pp. 778–81.

[16] Song, X., Rajgolpal, S., Melzak, J.M., Zorman, C.A., Mehregany, M. (2001) "Development of a Multilayer SiC Surface Micromachining Process with Capabilities and Design Rules Comparable with Conventional Polysilicon Surface Micromachining," in *Technical Digest of the International Conference on Silicon Carbide and Related Materials 2001*, 28 October–2 November, Tsukuba, Japan.

[17] Tanaka, S., Rajanna, K., Abe, T., Esashi, M. (2001) "Deep Reactive Ion Etching of Silicon Carbide," *J. Vac. Sci. Technol. B*, **19**, pp. 2173–76.

[18] Yasseen, A.A., Zorman, C.A., Mehregany, M. (1999) "Surface Micromachining of Polycrystalline SiC Films Using Microfabricated Molds of SiO_2 and Polysilicon," *J. MEMS*, **8**, pp. 237–42.

[19] Yih, P.H., Saxena, V., and Steckl, A.J. (1997) "A Review of SiC Reactive Ion Etching in Fluorinated Plasmas," *Phys. Stat. Sol.* (b) **202**, pp. 605–42.

第 9 章　聚合物微系统：材料和加工

Gary M. Atkinson
Virginia Common wealth University
Zoubeida Ounaies
Texas A&M University

9.1　引言

在过去的十年中，微系统和微机械加工技术取得了突破性进展，一方面是由于“技术推动”，材料科学、化学、力学、电学和生物医药工程等交叉学科的研究，开发出了能加强微系统功能的材料。另一方面，是由于强有力的市场需求拉动，在商业、军事、医药和工业产品等领域出现了新的应用需求，市场拉动要求新技术能够以较低的市场价格达到所需求的总体性能。一个产品的成功应用和一次成功的商业投资都将极大地推动微技术的突破。很明显，这点已经被一些众所周知的微系统技术所证实，例如安全气囊芯片、压力传感器、喷墨打印头等。

技术与市场的双重推动对微机械技术具有极大的影响。这项技术起源于集成电路工业中的硅基技术，它采用标准的集成电路材料（硅、二氧化硅、氮化硅和铝），现在已经扩展到应用化合物半导体材料（包括Ⅲ-Ⅴ和Ⅳ-Ⅳ）、介电材料、磁性材料、生物敏感材料和各种可用的金属或合金材料。另外，加工技术也得到了发展，如淀积时应力控制、制备高深宽比结构、释放微机械结构、形成密封腔体，以及封装技术的发展。材料开发和加工技术的改进推动了该项技术的发展，如扩大了可加工的传感器结构类型，减少了器件尺寸和冗差，改进了器件的性能。

最近，两个新领域更是推动了材料和加工技术的扩展，这两个领域是先进的有机聚合物和纳米技术。这两个领域的结合有望扩大应用范围，特别是微系统技术的应用范围。聚合物已被集成电路行业用了十余年，主要作为光刻工艺中的光敏层，然后在图案转移步骤作为刻蚀掩膜。这种应用在微机械领域得到了延续，聚合物特别是光刻胶在许多微机械技术中一直被作为牺牲层材料［Atkinson, 2003; Fan, 2004; Courcimault 等, 2004］，在这种情况下，聚合物层提供了结构元件间的隔离，可在后续工艺中去除。采用光刻胶作为牺牲层的主要缺点是它不能容忍淀积工艺带来的高温，这限制了后续工艺的加工温度。

材料和加工技术突破性进展的第二项来源是纳米技术，纳米技术似乎可应用于各种领域。纳米技术包括纳米结构材料、纳米粉末、纳米粒子、纳米层和纳米涂层等。纳米技术已经开发了新一代的加工技术来精确控制在许多材料上形成的纳米尺寸和结构，这些材料包括从金属到碳，从陶瓷到聚合物等各种材料。很明显，在此讨论纳米技术的范畴超出了本章内容，但聚合物技术和纳米技术的结合，特别是高性能“智能”聚合物纳米复合结构对于本章来说是重要的。

聚合物材料与传统的 MEMS 中的硅和其他工程材料相比，具有独特的优点。聚合物增强了断裂强度，具有低弹性模量、延长断裂时间和相对低成本的优点。另外，聚合物具有惰性和生物相容的特点，这特别适合应用于生物和化学应用。聚合物加工技术具有简单、多变的特点。聚合物可以淀积到不同类型的衬底上，可以呈现不同的分子结构，所以得到的薄膜具有不同的物理和化学性能。它们可以用作透光材料、热和化学隔离体。聚合物越来越多地被用作器件结构中的功能层。这个功能层可以是体加工微机械部件的粘结层；传感器结构中的薄膜和悬臂梁；微流体阀门和泵结构中的薄膜；微流体系统中的沟槽侧壁；薄膜密封层；温度和湿度敏感层；化学和生物敏感层；致动器结构；甚至它们本身也可以作为衬底。聚合物结构有比元素周期表里的元素更多的变化和类型。例如，聚合物可以被制作成具有不同硬度和强度的绝缘、导体、电活性、惰性材料。当然，使用聚合物也有挑战和缺点。聚合物对湿度和膨胀敏感，它们通常相对于传统的微加工材料（如硅和氧化硅），具有低的温度兼容性。成功地应用聚合物基的微技术是要满足较低加工成本的市场需求。

本章的目的在于综述聚合物微系统技术的现状。首先纵观用于微加工的许多聚合物材料，重点是聚合物作为关键功能部分的器件。然后，我们讨论不同聚合物的性能，尤其是它们的使用类型和不同应用。对于微系统，需要重点讨论用到现今聚合物薄膜的致动器类型和传感机制。对于微加工，需要研究聚合物材料的淀积和图形化技术，这些技术包括旋涂、真空淀积、气相淀积、电淀积、束致 CVD、模具成型、注模和模压成型。我们将讨论重要的封装和集成技术，具体的是聚合物键合、粘结，以及聚合物间和聚合物与非聚合物间结合的薄膜或系统。接着，我们讨论当前的聚合物器件，尤其是聚合物薄膜作为最终器件的关键结构或者功能层的器件。最后，我们将预测聚合物微系统的发展趋势。

9.2 MEMS 中的聚合物材料

微机电系统（MEMS）是力学元件、传感器、致动器和电学元件通过微加工技术在一个共同的衬底上集合而成。在过去的十年里，由于聚合物提供了优于金属和无机材料的许多特性，人们非常有兴趣将聚合物应用于 MEMS 领域，甚至是加工全聚合物 MEMS。对于聚合物 MEMS，我们认为聚合物将积极地参与到器件的功能中，而不仅是被动地作为涂层、衬底或者电连接作用。活性聚合物元件增强了聚合物的优势，提高了器件的功能。例如，电活性聚合物可在泵和阀中作为致动器；光电聚合物可作为透镜和过滤器；热电聚合物可作为温度和湿度传感器。如果具有不同特性的多种聚合物材料用于一个多功能的器件，它们表现的功能性甚至更强。由于聚合物结构的多变性，它们可以比硅做得更好。下面将讨论当前已被用于或即将用于 MEMS 的不同类型的聚合物和聚合物纳米复合材料，并讨论其传感和执行的功能。

9.2.1 PVDF 和共聚物

在压电聚合物的开发中，发现了聚偏二氟乙烯（polyvinylidene fluoride，PVDF）及其与三氟乙烯（trifluoroethylene，TrFE）和四氟乙烯（tetraflouoroethylene，TFE）[Kawai，1969] 的共聚物具有强压电性能。这些半晶氟化聚合物代表了最先进的压电聚合物，它们是当前惟一商用的压电聚合物。聚偏二氟乙烯（PVDF）和它的共聚物被用于热电传感器、压力传感器、声频传感器、声纳水下测声器和超声换能器 [Gallantree，1983]。

聚偏二氟乙烯（PVDF）是碳氟化合物，最初主要应用于化学工厂的惰性线和管道材料，在这些场合综合体现了它的易加工性、力学强度和良好的耐化学性等优点［Gallantree，1983］。PVDF 可以通过挤压、溶剂浇铸、模压形成简单或者复杂的薄膜、块状和管形构形。这些在设计上的简易性和它的柔顺性、低成本等，为它在 MEMS 中作为衬底或者功能材料奠定了基础。对 PVDF 电性能的研究起源于 1969 年，当时 Kawai 揭示了这种薄膜具有非常大的压电系数，6～7 pC/N，这个值大约为任何其他聚合物的 10 倍。由于 Kawai 的发现，PVDF 以它的良好压电性能被人们更好地了解，从此它被广泛应用于传感器和执行器的研究。今天，PVDF 几乎占据了所有的商用电聚合物应用领域。

PVDF 是半晶材料，根据热加工的工艺要求通常含 50%～60% 的晶体成分。PVDF 一般是由 1，1－二氟乙烯（1，1－difluoroethylene）自由基重复单元聚合而成，如图 9-1 所示。PVDF 非晶相具有远低于室温的玻璃化温度（－50℃），所以该材料在室温下非常柔顺，易于拉伸。为了使 PVDF 具有压电性能，必须满足两个条件：①晶体结构应该占有非零净偶极矩，即有极性；②偶极应该有相同的指向。

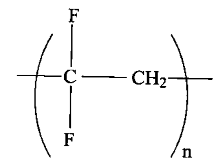


图 9-1　PVDF 的结构

PVDF 有四种多态结构：α、β、γ、δ 相（见图 9-2）。α 相是 PVDF 最为常见和稳定的形式。一般，α 相由熔体挤出形成，它是非极性的，因为它在极性状态产生反转，导致极性状态的取消。β 相是 PVDF 最重要的形态，因为它是极性的，具有较高的压电性能。通常，β 相是由 α 相薄膜的机械拉伸形成。总的来说，拉伸可以是单轴向的，也可以是双轴向的，它们会产生不同的性能。γ 相也是极性单元晶体。γ 相是由溶液结晶形成的，在力的作用下容易形成 β 相。δ 相是 α 相的极性形式，它由 α 相薄膜加上高电场形成，结果晶胞尺寸和构形与 α 相相同。如上所述，由于 β 相具有高压电系数，所以它最常用应用于传感器和致动

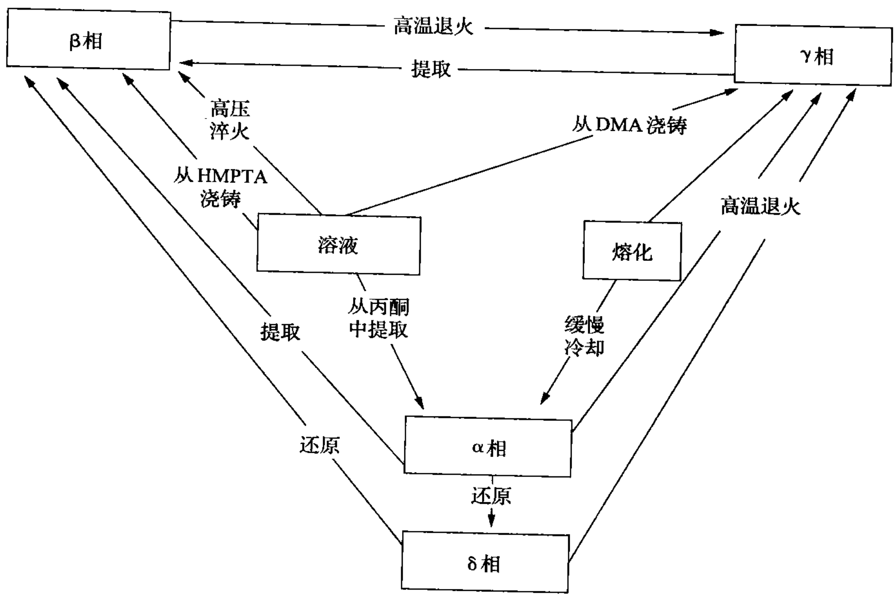


图 9-2　PVDF 不同相的转变（摘自 K. Tashiro，“铁电体，聚偏二氟乙烯的结构和压电特性”（1981）；G. M. Sessler，“聚偏二氟乙烯压电特性”，J. Acoust. Soc. Am.，70（6）1981）

器。经过力学伸展形成β相后，采用加热薄膜或者施加大直流电场或者电晕放电的方式进行极化工艺（见图9-3）。

在极化工艺中，偶极与极化场的方向保持一致。极化程度取决于施加的极化场的强度和极化温度与时间。PVDF极化后，室温极化性能是优异的，然而极化能力和极化系数是随着温度的上升而下降的，在PVDF的居里温度（PVDF不具有压电和铁电性能时的温度）时，极化能力消失。相应于偶极子浓度 7×10^{-30} cm 时，β相有一个垂直于2.1D链轴的偶极矩。非零偶极的存在起源于PVDF的压电和铁电性能。

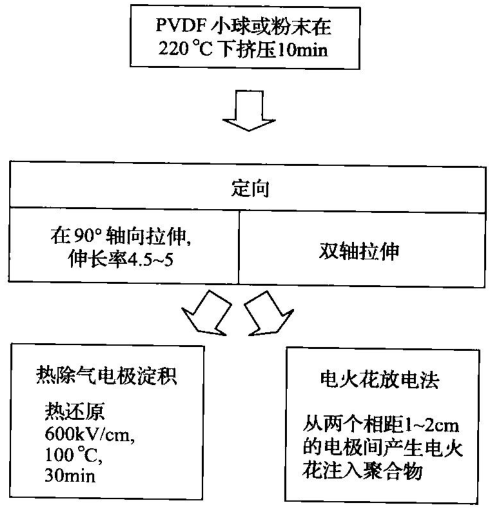


图9-3　PVDF工艺和极化（摘自Kepler等）

压电的经典定义，希腊术语“压电”是材料在力学压力下所产生的电极化。这种现象称为正压电效应。压电材料同时表现出反向效应，即在电场或电信号刺激下，产生力学变形。

压电的一个分支是热电，此时极化性能是温度的函数。一些热电材料同时也是铁电材料。铁电性能是特定介质的性能，它表现出同步的电极化（从正负电荷的中心分离，使晶体的一面为正一面为负）。通过施加合适的电场，可使电极化反转。极化强度 P 是一个衡量给定材料压电性质的物理量。在维持温度不变和零电场条件下，压电材料极化强度的变化 ΔP 来自于施加的应力 X 或者应变 S。在 ΔP 和压电常数间存在着线性关系。由于材料的各向异性，P 是一个含1、2、3三个正交方向的矢量（见图9-4）。拉伸方向定义为“1”。轴向“2”与在同平面的拉伸方向相垂直。极化轴（垂直于薄膜表面）定义为“3”。剪切面被定义为“4”、“5”、“6”，并与“1”、“2”、“3”方向分别垂直。压电常数定义为：

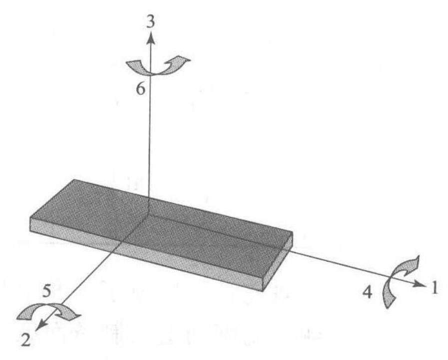


图9-4　定义本构压电关系的张量方向（摘自Harrison等，2002）

$$\Delta P_i = d_{ij}X_j \tag{9-1}$$

$$\Delta P_i = g_{ij}S_j \tag{9-2}$$

这里 d_{ij} 为压电系数，g_{ij} 为传感系数。机电耦合系数 k_{ij} 代表了电能转变为机械能，反之亦然。机电耦合可作为转换系数的尺度，其表达式为：

$$k^2 = \frac{\text{转为机械能的电能}}{\text{输入电能}} \tag{9-3a}$$

$$k^2 = \frac{\text{转为电能的机械能}}{\text{输入机械能}} \tag{9-3b}$$

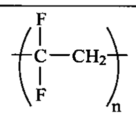
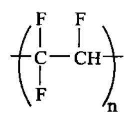
这里压电薄膜工作在电-力或者电动机模式，改变电场可以延长或者收缩薄膜。当以力-电或者发电机模式操作时，外部的力会产生压应力或者拉应力。这些变形引起表面电荷密度的改变，导致在电级间形成电压，电压的方向随着力方向的反转而改变。将PVDF用于

MEMS，作为器件中的传感和致动部件的一个限制是温度只能达到 80℃，主要是 PVDF 是通过预延展而产生的结构极化。

PVDF 的机电性质得到了广泛的研究。详细资料读者可参考非晶、压电、热电和铁电性质类的文献［Furukawa，1989；Sessler，1981；Fukada，2000；Davis 等人，1978；Lovinger，1982］。

聚偏二氟乙烯（polyvinylidene fluoride）和三氟乙烯（TrFE）、四氟乙烯（TFE）的共聚物同样有较强的压电、热电和铁电效应。低聚物形貌的一个突出点是它们迫使聚合物形成全反式构形，该构形具有极性晶体相，它减少了对产生极性的施加力的需求。P（VDF-TrFE）比 PVDF 的晶化程度要高（达到90%晶化），产生了较强的残余极化。TrFE 还可以把使用温度提高 20℃，达到 100℃。相反地，与 TFE 的共聚物则显示了较低程度的晶化，与 PVDF 均聚物相比具有低的融化温度。尽管 P（VDF-TrFE）共聚物的压电常数不及均聚物，但它易加工，具有加强的晶化能力、较高的使用温度，因此人们更倾向于应用它。PVDF 和 TrFE 共聚物 d_{31}压电常数的典型值见表 9-1［Harrison 等人，2002］。

表 9-1 一些半晶聚合物材料压电特性的对比

聚合物	结构	T_S/℃	T_m/℃	最高工作温度	d_{31}/（pC/N）
PVDF		-35	175	80	20~28
PTrFE		32	150	90~100	12

最近，研究人员报道了一种高度有序、片状 P（VDF-TrFE）晶体，它是通过材料在居里温度和融化温度间退火制备而成。研究者将这些材料称为“单晶薄膜”。一个相对大的单晶 P（VDF-TrFE）75/25（摩尔浓度比）共聚物已经被生长出，在室温下 $d_{33}=-38$ pm/V，耦合因数 $k_{33}=0.33$［Omote 等人，1997］。Zhang 等（1998）采用对电活性致动器施加大电场辐射的方式研究了引入缺陷对 P（VDF-TrFE）共聚物晶体结构的影响。大量结构研究表明，电辐射打破了晶体域的连贯性，形成局部化的极性区域。辐射后，材料展示出与无机材料铁电系统相似的行为。最终的材料不再具有压电特性，而是由于电致伸缩产生的大的电场导致的应力（5%）。这种大电致伸缩的基本原因是，当聚合物从铁电转变为顺电相时晶格应力的改变，以及极性区域的扩张和收缩。当施加直流电场时，可以测出压电特性。辐射剂量达到 120 Mrad，辐射通常伴随着氮气和升高温度。最后聚合物展现的应力达到 7%，伴随的大应力直到 45MPa，这使得它作为机电致动器非常具有吸引力［Zhang，2001；Xia 等人，2003］。这些致动器的一个缺点是对应于高电压（1 到数千伏）需要特别高的致动电场（~150MV/m）。Madden 等（2004）指出使用薄层能降低对高电压的需求，尤其是在 MEMS 领域。而当聚合物为 100 nm 厚时，所需的致动电压为 15V。减少电压也可以通过增加压电常数来实现，增加压电常数的一个方法是往聚合物里添加纳米颗粒和纳米粉末［Madden 等，2004］。下面讨论的碳纳米管-聚酰亚胺复合物证实了这点。其他的挑战包括辐射工艺（昂贵且耗时），电极相对于聚合物的硬度。后者可以通过采用更加柔顺的电极材料，而不是常用

的金属材料来解决。

总的来说，对于 MEMS，如果传感器和致动器的功能需要在聚合物材料上实现的话，P（VDF-TrFE）是更好的选择。P（VDF-TrFE）相对于 PVDF 和 PVDF-TFE 的优点包括较高的使用温度、相对低的电压、容易加工，即不需要预先伸展或者极化。

9.2.2 聚酰亚胺

聚酰亚胺是一类含有酰亚胺基团的聚合物，如图 9-5 所示。聚酰亚胺可以是线性结构，也可以是环状结构（见图 9-6），分别形成线性脂肪族聚酰亚胺结构或者芳香族聚酰亚胺结构。聚酰亚胺既可以通过热固性，也可以通过热塑性塑料形成。聚酰亚胺具有优异的热和化学稳定性、大的力学强度、大的模量、抗辐射和耐溶剂性、良好的电学和介电特性。特别是芳香族聚酰亚胺硬度高，几乎不可溶解。由于众多优点集于一身，聚酰亚胺被应用到电子封装行业取代陶瓷。聚酰亚胺涂层应用于许多互连和封装领域。氟化聚酰亚胺在诸如集成通讯系统的电子行业，具有重要的应用。它们展现了所需求的属性，如低介电常数、高玻璃化温度（T_g），在某些情况下的光学透明性。例如，当一个电信号从一个芯片通过封装传送到另一个芯片时，低的介电常数能降低信号延迟。

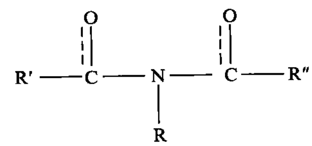
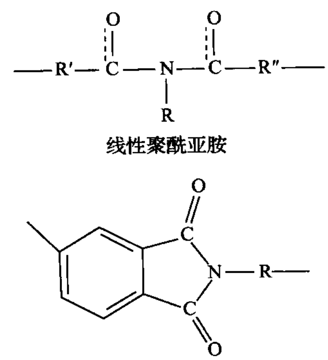


图 9-5 酰亚胺基团的结构



线性聚酰亚胺

芳香族聚酰亚胺

图 9-6 常见聚酰亚胺的结构

当初发明聚酰亚胺时，其合成和制备工艺繁多而复杂。芳香族聚酰亚胺的合成最初在 1908 年被报道；然而直到 20 世纪 60 年代，商业化的聚酰亚胺薄膜才问世，铺平了大规模应用和可能应用于高端领域的道路。这项合成的路线是通过聚酰胺酸预聚体，然后转变为最终的聚酰亚胺结构（见图 9-7）。今天，因为

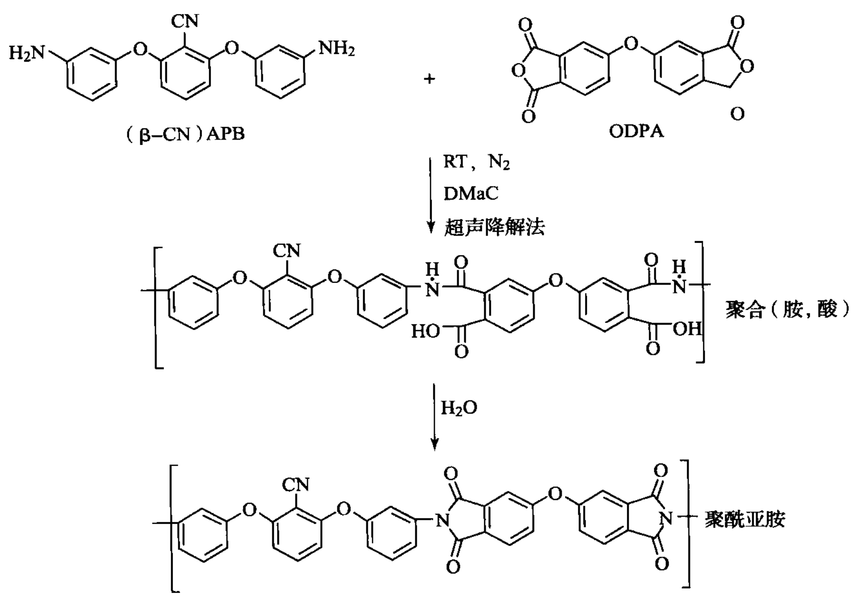


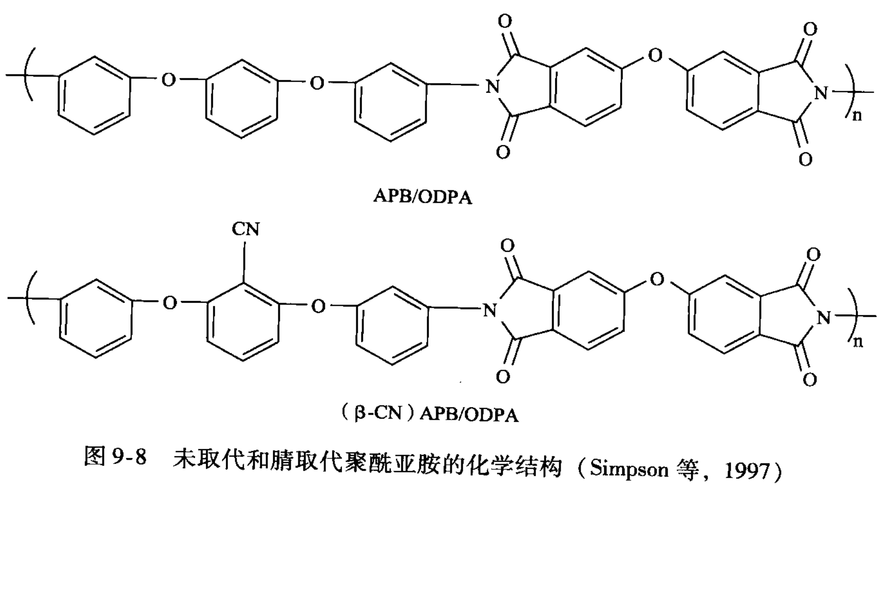
图 9-7 聚酰亚胺通过聚酰胺酸的合成路线（Park 等）

它们突出的热学、力学和介电特性，聚酰亚胺被广泛应用于飞行器母板材料和微电子器件封装材料。它们在微电子领域的应用可以追溯到20世纪70年代。这些特性激发人们进一步研究用于高端应用的新复合材料。尤其令人感兴趣的是压电聚酰亚胺在MEMS器件中的潜在应用，因为诸如上述讨论的PVDF氟化聚合物不具备耐化学性或热稳定性，而这些对于MEMS工艺是必须的。

高温压电聚合物的开发，有望对如微电子这样的高端应用产生较大的影响。聚酰亚胺是突出的待选材料，因为它有高的温度稳定性，并与MEMS工艺兼容。最近，基于分子设计和计算化学，在NASA Langley [Ounaies等，1997；Simpson等，1997；Park等，2004] 开发出了一系列的无定形压电聚酰亚胺，它们含有极性功能基团，有望用于高温领域。明显地，腈取代聚酰亚胺被开发和研究，目的是调制它们的压电响应，以便它们在超过150℃时仍然稳定。这些无定型聚合物的压电特性完全存在于无定型区域，这与半晶聚合物和无机晶体完全不同 [Davis，1993]。为了在无定型系统中引入压电响应，偶极的存在是必须的。通过在高温（$T_p \geq T_g$）下施加强电场（E_p），导致分子偶极子的取向，于是产生压电响应。偶极子在施加电场作用下极化，当温度降低到 T_g 以下，存在 E_p 仍能部分保留这种极化。这个工艺被称为取向极化。剩余极化强度 P_r 对于开发压电材料是十分重要的，因为它直接与材料的压电响应成正比。为了得到最大的压电性能，剩余极化强度 P_r 必须最大化，P_r 与极化场的关系如式（9-4）所示。

$$P_r = \varepsilon_0 \Delta\varepsilon E_p \tag{9-4}$$

这里，ε_0 是真空介电系数，$\Delta\varepsilon$ 是介电松弛强度，它通过玻璃化温度的改变而改变介电常数。Furukawa（1989）指出，$\Delta\varepsilon$ 是设计大压电作用非晶态聚合物时最令人感兴趣的参数，介电松弛强度 $\Delta\varepsilon$ 受到偶极子迁移和浓度的影响。聚酰亚胺薄膜是由两种不同的二元胺合成，即（2，6-bis（3-氨基苯）苯基腈（β-CN）-APB）和1，3-氨基苯（APB），决定了侧腈基团在压电响应中的作用。每个二元胺都与4，4-氧化酚醛（ODPA）反应，生成两种聚酰亚胺，如图9-8所示。(β-CN) APB/ODPA聚酰亚胺拥有三个偶极功能团。这些偶极和其相应的偶极矩列于表9-2。

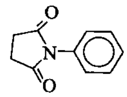
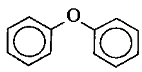


APB/ODPA

(β-CN) APB/ODPA

图9-8　未取代和腈取代聚酰亚胺的化学结构（Simpson等，1997）

表 9-2 腈取代聚酰亚胺偶极子动量值

偶 极	偶 极 特 性	偶极矩/德拜
	侧腈基团	4.18
	主链酐团	2.34
	主链联苯团	1.30

通常，无定型聚合物的功能基团是与主链（即腈基团）垂直的。偶极也可能存在于聚合物的主链中，如（β-CN）APB/ODPA 中的二酐（dianhydride）单元和二羟基二苯醚（diphenylether）基团。腈偶极子与苯环垂直（$\mu=-4.2D$），这里二酐偶极子（$\mu=-2.34D$）位于链中，导致每单元偶极子力矩为 $8.8D$。通过聚丙烯腈（PAN）和(β-CN)APB/ODPA 聚酰亚胺的对比可以明显发现，偶极子的浓度对最终极化具有重要的作用。PAN 每重复单元（$\mu=-3.5D$）具有一个腈偶极子，得到的偶极子浓度为 $1.34\times1028/m^3$。这个结果得到的最终极化为 $152mC/m^2$ [Harrison 等，2004]。而（β-CN）APB/ODPA 聚酰亚胺每个单体具有的偶极子力矩为 $8.8D$。(β-CN)APB/ODPA 的偶极子浓度只有 $0.136\times1028/m^3$，得到的最终极化为 $40mC/m^2$，为 PAN 的四分之一。因此，腈浓度增加的相似聚酰亚胺系统被合成和研究，为的是得到 P_r 尽量大的聚酰亚胺。对这些聚合物的研究表明，增加偶极子的浓度将会极大地增加极化性能。结构-性能研究来评估这些偶极子对 T_g、热稳定性、总的极化行为的影响已经在进行了 [Klein 等，2002]。

这些压电聚酰亚胺与 PVDF 的性能比较如表 9-3 和图 9-9 所示。聚酰亚胺在室温下比 PVDF 具有低 g_{31} 和 d_{31}。然而当温度升高到 75℃ 时，(β-CN)APB/ODPA 的 g_{31} 和 d_{31} 值增加，而 PVDF 的值不能再测量得到。这些改进的聚酰亚胺薄膜具有高温度性能，这允许它们在温度高至 150℃ 时，仍然能维持压电性能，比 PVDF 强两倍 [Simpson 等，1997；Ounaies 等，1997]。

表 9-3 PVDF 和(β-CN)APB/ODPA 聚酰亚胺的压电响应对照

	$\frac{T=25℃}{g_{31}}$/[(mV·m)/N]	$\frac{T=75℃}{g_{31}}$/[(mV·m)/N]	$\frac{T=150℃}{g_{31}}$/[(mV·m)/N]
PVDF	235	376	–
(β-CN) APB/ODPA	7.6	22.0	152.7

在高温时仍能维持压电电压和应变系数，加上聚酰亚胺胶能容忍苛刻的环境，使得它们成为高温 MEMS 器件的理想材料。然而，即使它们具有相对高的玻璃化温度（$T_g\sim220℃$），按传统的微加工工艺标准还是要处于较低的温度下进行加工。在 MEMS 加工中，为了利用聚合物的传感和致动能力，聚酰亚胺的低温固化和原位极化是聚合物基 MEMS 工艺中的两个关键性问题。

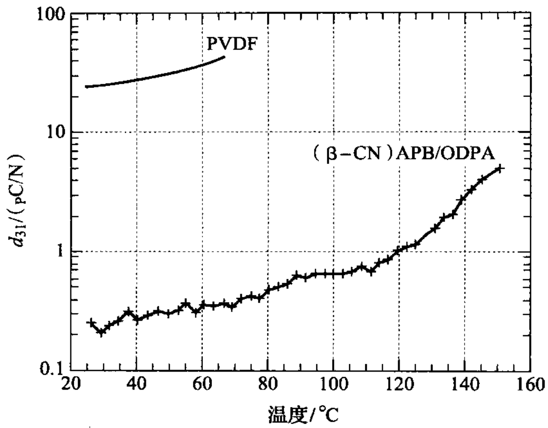


图 9-9 PVDF 和(β-CN)APB/ODPA 压电系数比较

9.2.3 其他电活性聚合物（PDMS，PVC 和 PMMA）

PDMS 是一种透明的聚合物，它具有高透明性和低硬度的特点，它的构成是以硅、氧等基本原子为主轴，两个有机功能团附加到每个硅原子上。烷基取代聚硅氧烷由于缺少发色基团，而在紫外辐射下具有高稳定性。同时，硅-氧主轴也促使 PDMS 能较好地抗氧化和抗化学侵蚀。硅-氧键的高扭转迁移率导致二甲基取代的聚硅氧烷成为所有聚合物中玻璃化温度最低（-123℃）的聚合物之一。由于 PDMS 的上述优点，同时它还适合分子淀积和较好的加工性，使得它广泛应用于众多致动器领域。电致驱动 PDMS 基系统已被数位研究者报道［Kornbluh 等，1995］。电活性响应是受 Maxwell 应力支配的，即电极间静电荷间的相互作用。当施加电压时，相对电极上的电荷相互吸引，在厚度上挤压薄膜；而每个电极上的相同电荷将会互相排挤，使薄膜在面积上扩大。如果聚合物薄膜柔软，如 PDMS，从这个响应中就会得到大的位移。一般来说，需要非常大的电场来做驱动（在 50～100MV/m 量级）。

在 20 世纪 70 年代早期，一些研究集中在 PVC 的压电行为上。聚偏二氯乙烯（polyvinylidene chloride，PVC）上的碳-氯偶极子能够定向产生低水平的压电现象。由 PVC 产生的压电和热电现象是稳定和具有重复性的。Broadhurst 等（1973）使用 PVC 作为衬底，研究了无定形聚合物的压电效应。PVC 的压电系数 d_{31} 报道值为 0.5～1.3pC/N。薄膜的同步拉伸和电晕极化可以改进响应，增加的压电系数 d_{31} 为 1.5～5.0pC/N，仍然远低于大部分驱动器的应用。

PMMA 是一种光刻胶聚合物材料。它有优良的电荷存储能力，可望用在 MEMS 器件中的驻极电介体。PMMA 中的偶极子较多但不稳定。因为这个原因，使用腈取代聚酰亚胺的方法来极化，不能得到持久的极化。相反，当去掉极化场后，极化性能大幅度地降低［Harrison 等，2002］。

9.2.4 导电聚合物

导电聚合物是共轭聚合物，有高的电导率。聚合物具有导电能力是首先在 20 世纪 70 年

代末80年代初被发现［Shirakawa等，1977；MacDiarmid等，1980］的。研究者发现有一类聚合物氧化后或者还原施主或受主电子时，具有导电能力。氧化-还原反应伴随着从聚合物中增加和去除电荷，这导致离子迁移率来平衡这些电荷。这个离子迁移率，伴随着溶剂效应，导致聚合物的膨胀和收缩。数位研究者揭示，使用如电场这样的外加场可使体积得以控制［Marque等，1990；Chiarelli等，1994；Oguro等，1992］。

导电聚合物的主要响应特性来源于两个方面：①由依照溶剂膨胀和吸收而变的、链内相互作用引起的构形改变导致［Baughman，1996；Pei等，1992］；②载流子浓度和电子迁移率的改变导致氧化还原反应［Freundand等，1995］。两个反应都在聚合物中产生化学抗性和电化学、电-力行为。这个结论表明可以使用导电聚合物作为转换器，就像压电和电致伸缩聚合物用于传感和致动功能。然而与前面所说的电致伸缩聚合物不同的是，导电聚合物是属于“湿”致动器类别，因为它们的响应必须与离子和溶剂传输相关联，所以致动器需要电解液的存在。聚合物的氧化还原反应产生了电解液和聚合物间的离子交换。交换过程的性质，如响应速度、尺寸改变、电导率改变，都强烈依赖于掺杂机制、聚合物的扩散属性、电解液中离子的类型和大小。

导电聚合物的一个缺点是低的响应速度。响应速度取决于在氧化还原反应时相的转变；离子和溶剂扩散到聚合物层的速度。因此，按比例减少尺寸能提高响应速度。因为这个原因，导电聚合物在聚合物微系统中有许多有潜力的应用。第一个导电聚合物微致动器在1993年由Smela等制作出。从那以后，许多研究者进行了导电聚合物在MEMS器件中的应用［Jager等，2000］。

导电聚合物是基于几种已经商用的单体合成。最常用的是苯胺和吡咯，对应地产生聚苯胺和聚吡咯。变换器加工的一个常见技术是电聚合一层导电聚合物到衬底上。聚合物的性质是根据淀积的溶剂和盐而决定的。可以得到大的抗拉强度（100 MPa）、大应力（直到34 MPa），刚度可达1GPa［Madden等，2004］。除了具有较好的力学性能外，这种聚合物的另一个优点是只需较低的驱动电压，通常在1～5V数量级。然而这些致动器的一个缺点是低的电-力耦合，从而需要高的电源输出（即大电流）。

作为驱动器的导电聚合物的一些重要参数包括应变速率、电压、电流和力学属性。许多研究者致力于从计算和实验方面研究这类材料，目的是更好地控制和调制它们的性能［Madden等，2001；Madden等，2004；Simela等，1995；Smela等，2003］。由于电导聚合物的众多优点和科研人员研究兴趣的增加，它们必将在MEMS应用中更为广泛。

9.2.5 聚合物纳米复合物

碳纳米管（CNTs）是细长的富勒烯。管的侧壁是六边形碳，通常在每个末端封端。CNT像石墨薄片卷成管状。CNTs分为单壁纳米管（SWNT）和多壁纳米管（MWNT）。单壁纳米管只有一个墙壁，而多壁纳米管是由很多同心管组成，通过弱范德华力连接在一起。CNTs的属性根据管的手性、直径和长度而变。石墨薄片可以沿着长度方向通过不同的扭曲角度卷成，这样导致CNTs具有不同的手性结构。CNTs的原子结构是根据管的手性或者螺旋性来描述的，螺旋性由手性矢量 C_h 和手性角 θ 来决定。图9-10给出了SWNT、MWNT以及手性矢量、手性角。表9-4给出了CNTs的不同分类。

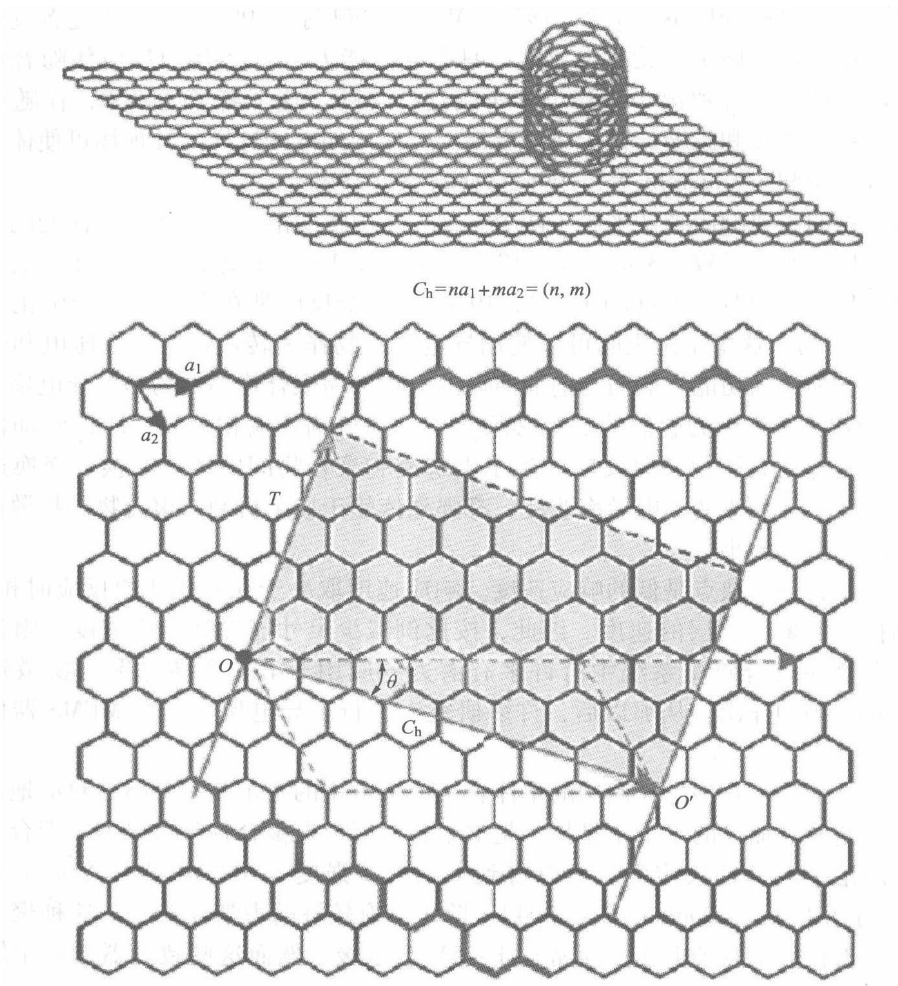


图 9-10
a）将石墨薄片卷成 SWNT 示意图 b）手性矢量 C_h、平移矢量 T 和手性角 θ 的定性（Ouyang 等，2002）

表 9-4 碳纳米管的分类

类　型	ϕ	C_h
扶手型	30°	(n、n)
Z 字型	0°	(n、0)
手性	$0° < \phi < 30°$	(n、m)

Iijima 用电弧放电的方法首先观察到了 MWNT [sp. Iijima, 1991]。随后，Iijima 等人（1993）和 Bethune 等人（1993）报道了通过激光消融的方法合成的 SWNTs。在合成 CNTs 时，会出现各种形式的杂质，如催化剂粒子、无定形碳、非管状富勒烯，这样纳米管就必须净化，以减少这些杂质。CNTs 通过电和离子导电相结合的方式来实现致动，通常致动在电极上进行。MWNT 的致动能力不及 SWNT，因为它们的溶剂可进入的表面积往往比 SWNT 小 [Madden 等，2004]。致动是通过将碳纳米管沉浸到电解液，然后在纳米管和对应电极间施

加电压而实现的。离子被吸引到纳米管上，导致离子电荷在它们的表面积聚，通过管内的电荷来平衡。这个工艺与电导聚合物很相似，电结构的重新排列导致尺寸的改变。应变范围在0.1%到约1%［Baughman 等，1999］。SWNTs 的拉伸模量范围为 270GPa ~ 1TPa，抗拉强度范围在 11 ~ 200GPa，这比最强的钢铁还高到 10 ~ 100 倍［Li 等，2000；Liu，1997］。SWNTs 能忍受 2800℃的高温，比金刚石的热导率还要高两倍。CNTs 的应变行为以及突出的力学、热学性能，为它在微系统中的应用提供了巨大的潜力。

微系统另一个有希望的技术是将 CNTs 和电活性聚合物结合起来，以增强和调制最终的结构和电活性属性［Ounaies 等，2003；Baughman 等，1999］。在过去的几年里，材料领域的人们对微纳结构的聚合物合成物产生了浓厚的兴趣，部分原因是与传统结构材料相比，这类材料有望在力学和物理属性方面得到大的提高。到目前为止，大部分对碳纳米管-有机复合物的研究集中在加工 CNT-增强聚合物，它们在力学性能上有重要的改进。其中的机理是碳纳米管-聚合物复合材料能提供比当前可用的任何材料都高的模量-总量比和强度-总量比。最近，Dalton 等人（2004）报道了加工特别强的 CNT 复合纤维，它们比蜘蛛丝和用于力学增强的任何纤维都要坚固。Velasco-Santos 等人（2003）观察到了一个能将力学响应提高 200%的改进，只需将 1%（质量分数）CNT 加到甲基-乙基异丁烯酸（methyl-ethylmethacrylate）共聚物中，这个响应比使用了大量 CNTs 的任何其他报道都要高。大部分追逐这个路线的研究人员都认为尽管结果是令人振奋的，但仍未取得较大的突破。为了优化这种材料的属性，仍有很多挑战需要克服，包括 CNTs 在有机基体里均匀地分散，纳米管和材料的润湿和连接、CNT 的对齐，以及 CNT-聚合物交互作用的模型。

最近，一些研究人员用渗漏理论研究了 CNT-有机聚合物复合材料的电学性能。它们研究的目的是检查 CNT-有机聚合物复合材料电学性质，以得到电导的复合物。最著名的是，Pötschke 等人在 2003 年测量了多壁碳纳米管-聚碳酸盐复合物的电导率和介电性能，目的是为了研究 CNT 的扩散和评估渗漏。Valentini 等人在 2004 年研究了在环氧基体中 CNTs 作为电导填充剂时所起的作用和相互反应。研究者集中研究了 CNT 对环氧树脂固化和反应程度的影响。Dang 等人在 2003 年也使用渗漏理论研究了多壁碳纳米管在钡钛酸盐/PVDF 基体中的介电行为。许多其他研究者研究 CNT-聚合物复合物用于化学传感的可能性。同样，力学机制里包括了渗漏，电导路径被化学物质打扰，反应可以通过电阻的改变来探测。尽管仍存在一些挑战，如 CNTs 的获得和成本，CNTs 的内在优点使得它们可以得到突破性应用。由于 CNT-有机聚合物复合材料突出的热、力、电和介电特性，它们能产生革命性的变化，用于将来的多功能材料。

在开发和处理复合物时，一个挑战是其如何在基体中进行均匀地扩散。对于 CNTs，扩散更是严重的挑战，内在的管间范德华力、高表面积和高比表面积导致大量的聚集和团聚，这样就阻止了将它们的超级特性转移到基体中。尽管许多研究集中在 CNTs 的分散，但是 CNTs 在聚合物基体中的均匀扩散几乎没有成功过。

使用我们实验室的方法［Park 等，2002；Ounaies 等，2003］，SWNT-聚酰亚胺复合物薄膜被制备出来，它具有非常高的 SWNT 分散能力，如图 9-11 所示。特别是在超声波条件下，SWNT 增强聚酰亚胺纳米复合材料通过原位聚合单体来制备。这个工艺允许 SWNT 在聚合物基体中均匀地扩散。在超声条件下，整个反应过程时，预分散的 SWNT 溶液保持稳定，SWNT 含量小并产生了合理的透明、电导复合物。图 9-12 给出了介电常数和 SWNT 含量的关

系。聚酰亚胺介电常数大约为4，在体积分数为0.02%~0.1%，观察到的介电常数有大幅度地增加，从4~31。这个增加一直持续到SWNT的体积分数为1%。这个行为是渗漏转变的反应。渗漏理论预言，存在一个临界浓度（或称渗漏阈值），在这个阈值时，在复合物中形成一个导电的路径，导致材料从电容器变为电导器。对于CNT体积含量低于渗漏时，电导非常低，以致于复合物可以被极化（一个可以通过施加电场偶极子功能基团能被永久定向的工艺）。聚酰亚胺中偶极子的定向是在高温［$T_p(T_p \geq T_g)$］下，由施加电场引入E_p的，此时分子链具有足够的移动性使偶极沿着电场排列。当降低温度到玻璃化温度以下时，在存在E_p的情况下，这种定向排列被部分保留，产生了像9.2.2节的类似压电效应。在极化温度时，极化时间至少为聚合物的驰豫时间。压电效应可用剩余极化P_r来定量。在聚酰亚胺薄膜中，通过动态介电波谱研究了CNT添加剂对偶极极化的影响。这些测量产生介电松弛强度$\Delta\varepsilon$，介电松弛强度越大，压电效应越明显［如式(9-4)］。图9-12给出了在1kHz时，聚酰亚胺介电常数和温度的关系，同时给出了体积分数为0.02%、0.035%和0.10%（低于渗漏）时的情况。当温度低于T_g时，介电常数与温度的关系不大。然而当温度上升到T_g时，介电常数增加，因为这时偶极子变得更加容易移动。当增加CNT含量时，不光室温介电常数增加，而且会增加$\Delta\varepsilon$。当CNT的体积分数增加到0.1%时，$\Delta\varepsilon$从8增加到20。这个结论揭示了CNT的存在稳定了偶极子，并在电场去除时阻止它们松弛回去，因此CNT增强了定向极化，可以得到较高的压电性能。CNT-聚酰亚胺复合物的极化证明了这个观察。

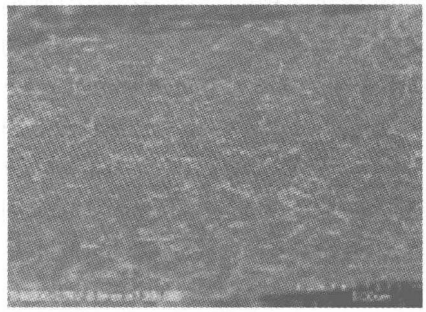


图9-11　SWNT－聚酰亚胺薄膜的光学显微照片

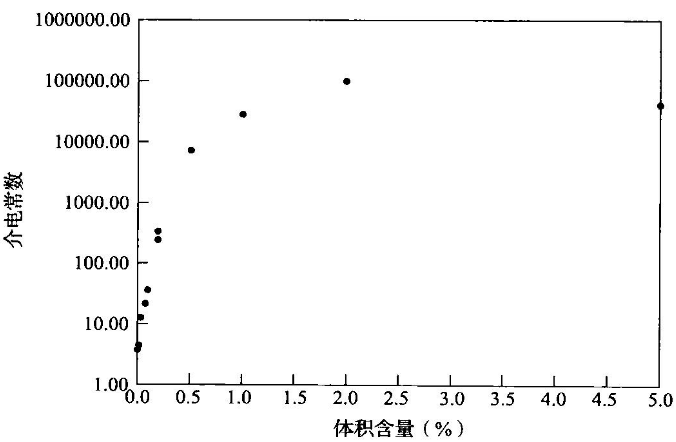


图9-12　腈取代聚酰亚胺介电常数和温度的关系

如表9-5所示，三个不同的材料在50MV/m被极化：聚酰亚胺、0.02%（体积分数）CNT+聚酰亚胺和0.1%（体积分数）CNT+聚酰亚胺。P_r采用热刺激电流（TSC）方法来测定。尽管三个材料极化条件相同，都观察到P_r随着CNT含量的增加而增加。CNTs导致更好地根据极化场来极化对齐，并可能有较高比例的偶极子重新与电场方向对齐。0.1%

（体积分数）的 CNT-聚酰亚胺复合物的 P_r 值是聚酰亚胺的四倍。较高的压电效应可以制备较好的传感器和致动器。一些最初的 CNT-聚酰亚胺复合物的致动结果如图 9-13 所示，电场强度为0.1MV/m。应变随着 CNT 体积的增加而增加，直到1%（体积分数）。聚酰亚胺－碳纳米管复合物所综合表现出的力、电、介电和静电属性是令人感兴趣的，它为工艺和属性间提供了非常多的灵活性和定制性。

表 9-5　P_r的对比

CNT 含量（体积分数,%）	E_p/（MV/m）	P_r/（mC/m²）
0	50	7
0.020	50	15
0.100	50	32

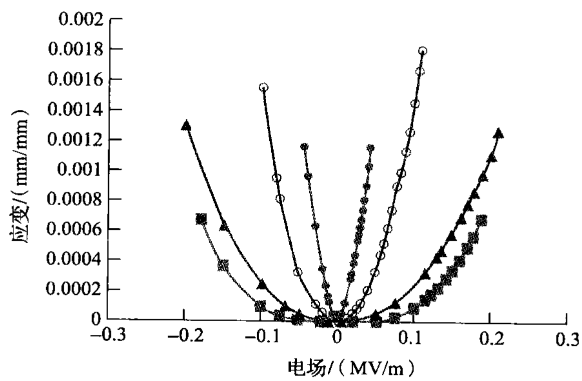


图 9-13　CNT－聚酰亚胺复合物的应变响应

9.3　聚合物微加工技术

有许多适合微加工的淀积聚合物材料的方法。这里，我们将讨论主要的技术，它们是特有的聚合物加工技术，或有希望用于大规模生产。

聚合物淀积技术见表 9-6。这些技术可以分为两大类，薄膜技术，如旋涂、气相淀积或蒸发，和体加工技术，包括浇铸、模压或模具工艺。也可以有其他的分类，如该技术是否提供完成的图形化结构，如模具或浇铸；该技术是否提供必须进行随后图形化的均匀薄膜。我们首先讨论薄膜技术，然后讨论体加工技术，最后讨论分层和键合技术，用于元件的集成和装配。

表 9-6　聚合物淀积技术

薄膜淀积	体淀积
旋涂浇铸	浇铸
气相淀积	模压
微冲压	微模塑
溅射	胶版印刷
束致 CVD	注模
蒸发	
电镀	
离子淀积	
自组装	

9.3.1 薄膜淀积

旋涂一直用于微加工领域，它作为形成光刻薄膜的主要方法在微电子行业已经被使用了将近50年。主要的技术是运用聚合物，将溶剂溶液旋涂到衬底表面，如图9-14a所示。基体以一定的速率旋转，为了理想的均匀度，通常转速为1000～5000r/min（见图9-14b）。最终得到的薄膜厚度由式（9-5）决定：

$$t = \frac{kS^2}{\sqrt{RPM}} \tag{9-5}$$

式中，t是最终的厚度，k是比例常数，S是溶液中溶质浓度，RPM是选择速度。一般，在可接受的转速下，可以调节固体在溶液中的含量来得到所需的厚度。一旦聚合物被旋涂到所需的厚度，溶剂通常用热板或者常规对流烘箱烘烤去除。

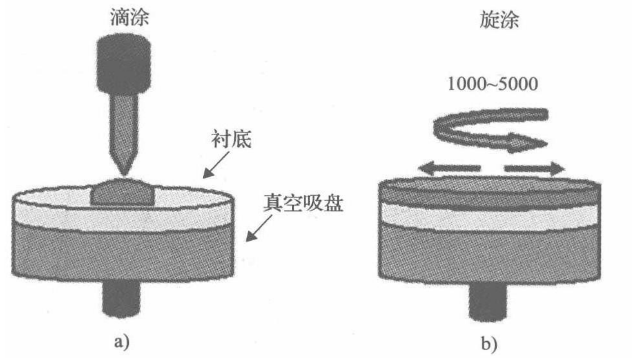


图9-14 旋涂聚合物

a）添加聚合物 b）通过旋涂分散聚合物

尽管聚合物适合于旋涂，但仍存在一些问题，如与衬底的粘结，在旋涂过程中与湿气或者空气中的氧气发生反应，由表面形貌引起的不均匀性。粘结可以通过去除表面水分来改进，去除的方法可以是加热衬底到室温以上，也可以将衬底置于刻蚀器或辉化的真空或氧等离子体中。另外，特别是硅衬底，粘结还可以通过六甲基二氨硅烷（hexamethyldisilazane，HDMS）这样的物质进行硅烷化表面来改进，HDMS可以旋涂然后干化或者气相淀积。

对于某些聚合物，如芳香族聚酰亚胺，与湿气或氧发生反应，将使其不利于旋涂。通过在氮气氛下旋涂和固化聚合物薄膜可以得到更好的结果［Atkinson，2003］。一旦薄膜被固化（甚至部分固化），它们就会变得结构稳固，可以在空气中进行继续加工。

由于径向对称离心力的作用，铺散聚合物，并在表面形貌引起变化，这是旋涂工艺的本质特点。Pham等人在2004年对聚合物中的光刻胶淀积方法作了一个较好的比较，具体比较了旋涂和喷雾淀积以及电淀积技术。Pham等人发现喷雾淀积能在大多数情况下得到可重复和可控制的薄膜厚度，但淀积设备和聚合物溶液需要定制，喷雾淀积工艺需要优化。电淀积适合于电导表面，如金属，它在垂直表面淀积具有特殊的优点。

微加工中一个最常用的加工步骤是光刻。传统的材料，如硅、常见介质材料和金属都非常适合连续性工艺，经过多次淀积材料、多层光刻。这个方法是直接且简单的，因为传统微电子材料不会被光刻胶（如乙二醇ethylene glycol，单乙基醚丙二醇单甲醚醋酸盐monoethyl ether propylene glycol methyl ether acetate））的溶剂所侵蚀，也不会被去除它们的溶剂（如丙酮、常见光刻胶去除剂、氧等离子体）所侵蚀。最近，直接光刻蚀聚偏二氟乙烯被报道，它用X射线直接图形化这个多功能的电活性材料［Manohara等，1999］。

随着聚合物微系统的发展，开发出让聚合物层作为完成器件的结构元件的工艺步骤仍存在一些挑战，这个不应该受后续光刻工艺影响。聚酰亚胺这类聚合物有一个优点，即它可以

有多种形态和特性，但一旦固化，它就不受溶剂和光刻工艺的影响。聚对二甲苯（Parylene）也是一种有用的材料，光刻工艺可在其表面实施。必须注意检查商用去胶剂是否易于去除，将已存在的结构聚合物软化和分层。另外，露出的下面聚合物将受到氧等离子体的刻蚀。使用丙酮去除能够阻止这些问题，但是必须注意光刻胶的前烘和后烘温度都必须在 90℃ 或者以下，这样光刻胶本身才会被丙酮完全去除。

像聚对二甲苯（聚对二甲苯-C 型）这样的聚合物能够在室温气相淀积，有商用的这类系统［Carlen, 2002］。一个典型装置如图 9-15 所示。为了更精确地控制薄膜厚度，Sutomo 等人（2003）对聚对二甲苯淀积的探测进行了研究。

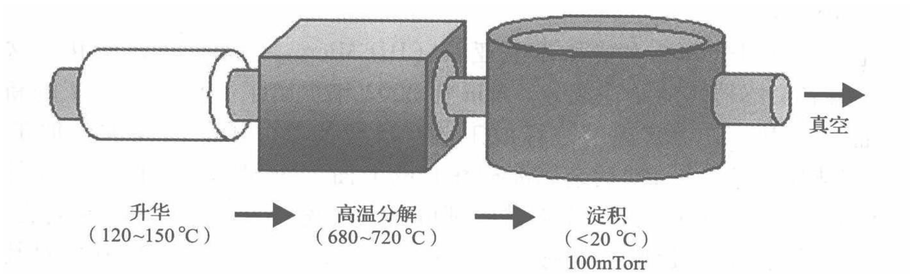


图 9-15　气相淀积聚对二甲苯

在这个工艺中，固态聚对二甲苯二聚物在第一个腔体以恰当的温度（120～150℃）被升华。在裂解炉中，二聚物承受高温（680～720℃），分裂成两种单体。单体然后在淀积腔的冷衬底上聚合（保形，因为低的气压），气压通常为 100 mTorr。

Carlen 和 Mastrangelo（2002，2003）大量研究了聚对二甲苯在微流体器件上的淀积和表征。在他们以及其他人的工作中，许多加工微流体器件使用了保形聚对二甲苯的淀积。在微加工中，聚对二甲苯薄膜主要作为隔膜和密封层，然而同时它们也作为集成电路中的密封层或者互连介质层。

在衬底上形成聚合物薄膜层的一个直接方法是热蒸发。这里，体聚合物在钨坩锅中加热蒸发。Carlen 和 Mastrangelo（2002，2003）大量地进行了这方面的研究工作，目的是开发出石蜡的体微致动器。聚对二甲苯由于具有高的蒸汽压，所以它能在低温下蒸发。一个定制的石蜡系统如图 9-16 所示。

这个设计的关键之一是改进的坩锅支架来减少沸腾的石蜡到大球的薄膜上。这种情况被放置在支架中的石英坩锅上面的钨屏所阻止。Logitech 聚对二甲苯在低于 5μTorr 和 150℃ 的淀积稳定下进行蒸发，得到的淀积速率大约为 100nm/min，在 4μm 厚的石蜡

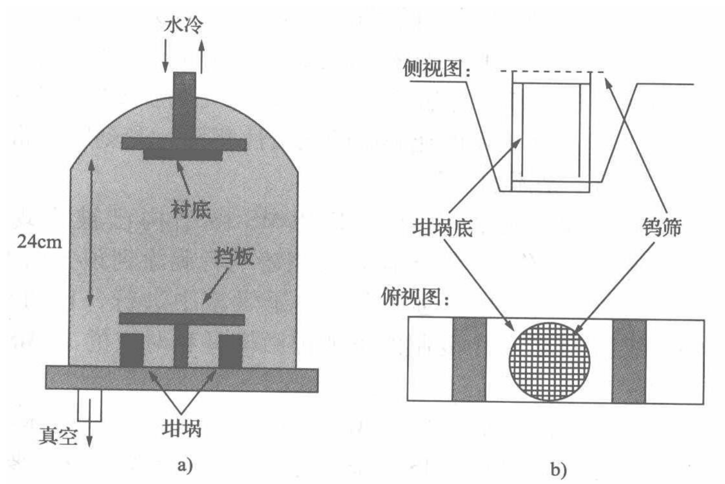


图　9-16

a）用于淀积石蜡的热蒸发定制装置　b）改进的坩锅支架，可减少聚合物溅射（版权 Mastrangelo，2003）

薄膜上的表面粗糙度为 42 nm。

9.3.2 聚合物图形化技术

另外，聚合物尤其是光刻胶可以用于微加工技术中的牺牲层，光刻胶作为牺牲层的优点是：①可以在低温下使用，并可以得到宽范围的厚度，从小于 1 微米到数十微米；②可以用标准光刻工艺图形化；③它可以加热合适的温度（典型值 110℃），使边角光滑；④只有在不超过 110℃的情况下，它可以容易地用丙酮去除。用光刻胶作为牺牲层的主要缺点是它不能容忍过高的温度，而很多淀积工艺会产生高温，因此一旦使用了它，就限制了在后续工艺中所允许的使用温度。

光图形化也广泛用于 SU8 和光敏聚酰亚胺（HD Microsystems）的图形化。这些材料可以作为牺牲层或者最终器件的结构成分。Kim 在 2002 年提出了一种 SU8 加工的新方法，即通过改变表面粘结力，成功实现干法释放工艺。自组装单分子层薄膜被施加于氧化表面（图形化的或者未图形化的），然后金属淀积在它的上面。加 SU8 并固化，然后剥离 SU8 薄膜。无论表面采用什么 SAM 薄膜，金属薄膜都可以从衬底分离，并与 SU8 结合良好。

在聚合物中形成高深宽比微结构的一个成熟方法是 LIGA，Kim 在 2000 年对其进行了总结。关于 LIGA 技术的更详细描述，读者可参考 Madou（1997）。这个技术可以进行快速原型制备以及大规模模压聚合物结构，正如 Kim 等人（2000）所述。在本例中，PDMS，一种硅橡胶，通过浇铸到由 LIGA 技术加工的电镀微模具中被图形化。原来的 LIGA 工艺需要同步辐射 X 射线光源来达到在厚 PMMA 上形成高分辨率的曝光，一些研究人员提出了“穷人 LIGA”，它采用环氧树脂基负性光刻胶 SU8。LIGA 技术可提供较高的深宽比（100：1），厚度可达 1mm。SU8 工艺典型的深宽比为 20：1 到 30：1，厚度小于 100μm。还可以使用深反应离子刻蚀（DRIE）技术在硅上形成合适的微模具，刻蚀是基于感应耦合等离子刻蚀，可采用低温冷却衬底或者改变氟碳源气体。DRIE 技术能得到的厚度或者深度是几百微米，深宽比大于 30：1。这些技术都能用于加工微模具聚合物结构。

这些模具加工技术的对比如图 9-17a 和 9-17b 所示。在图 9-17a 中，详细描述了 LIGA 和“穷人 LIGA”，从曝光转移到光刻胶模具再到电镀金属（然后脱模）。DRIE 方法也用标准的光刻（见图 9-17b），然后用 DRIE 转移光刻胶图案到硅衬底上。注意这里所使用的掩膜版与 LIGA 工艺中所使用的掩膜版的正负性相同，光刻胶通常采用正光刻胶，模具形成是一种去除工艺而不是添加工艺。

采用加工好的模具加工 PDMS 微结构已被实现，如 Kim（2000）和 Sundararajan（2004）的工作。PDMS 被直接浇铸或者旋涂到预先加工好的微模具上，然后去气、固化，最后脱模。去气步骤通常在真空干燥箱中进行，目的是去除深腔体中的气泡。固化是在 65℃维持 1h。一个复制的电镀镍微模具和对应的 PDMS 微模具分别如图 9-18a 和图 9-18b 所示。

用这种方法加工的 PDMS 微模具通常是一个整体结构，而不是分离的、不相连接的 PDMS 元件。因为 PDMS 不能用光刻来形成图案，它需要额外的步骤来分离 PDMS 加工的部件，如 Ryu（2004）的工作。这种工艺如图 9-19a ~ e 所示，一个光刻胶模具被填充了 PDMS 溶液的预聚体，然后用一块平整的、光滑的橡胶刀片去除多余的溶液。PDMS 仍留在光刻胶的腔体区域。然后 PDMS 被加热到 90℃固化，光刻胶在丙酮中去除。实际中需要考虑的问

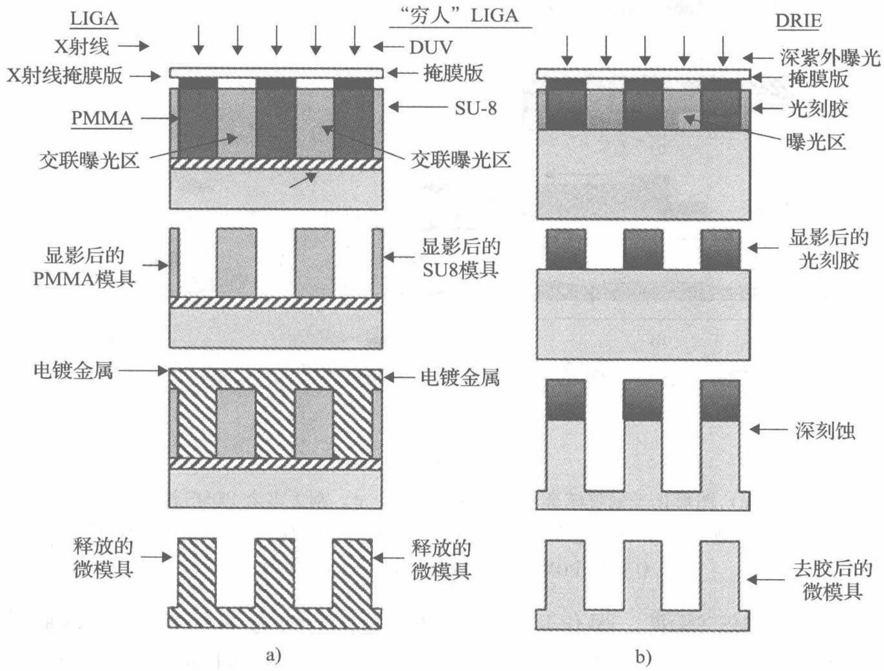


图 9-17　微模具加工技术

a）LIGA 和“穷人”LIGA　b）DRIE 微模具加工

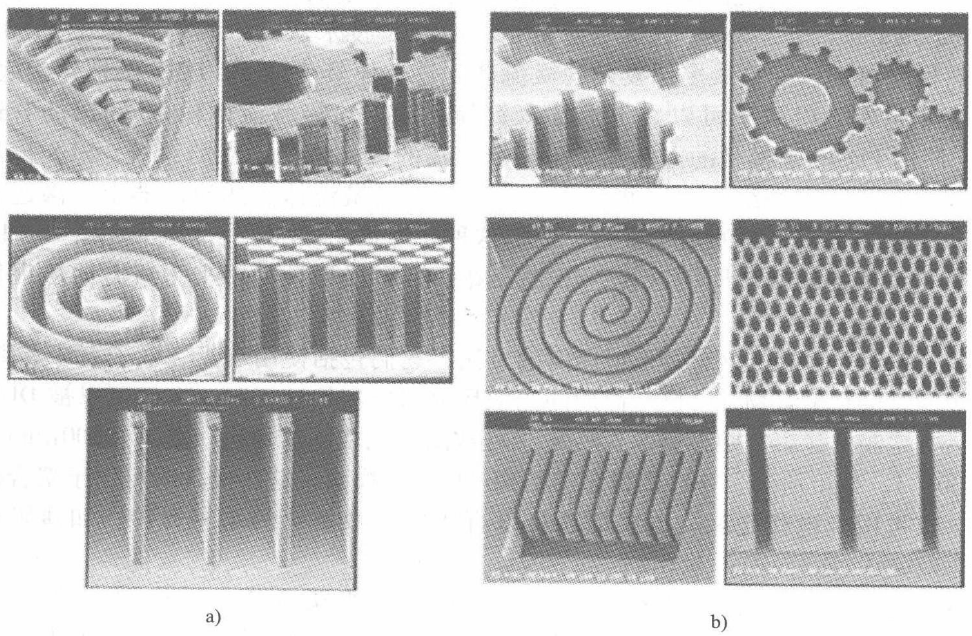


图　9-18

a）使用 LIGA 加工的镍电铸微模具　b）PDMS（硅橡胶）复制部件（版权 Kim 等，2002）

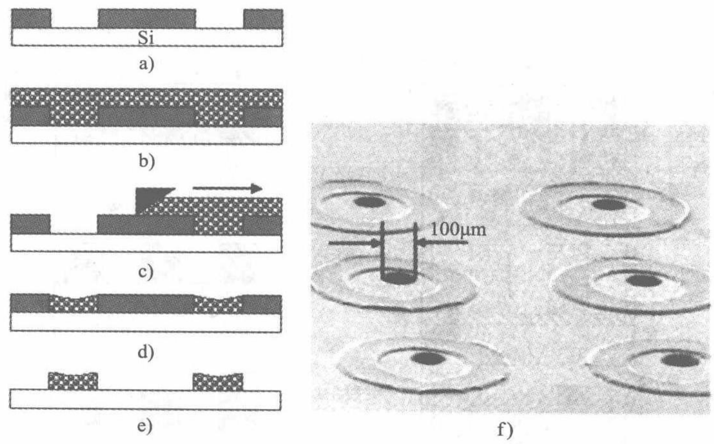


图 9-19

a）图形化光刻胶模具 b）PDMS 旋涂 c）刮去多余 PDMS 溶液
d）固化和抛光 e）在丙酮中去除光刻胶 f）制作好的 O 形环 PDMS 的电镜照片，
O 形环 PDMS 在硅晶圆的约 100μm 的通孔旁

题包括均匀去除 PDMS 溶液，固化后用轻的机械抛光的方法清除在光刻胶表面上残留 PDMS。这个工艺被用于加工 PDMS O 形环状结构，如图 9-19f 所示，O 形环围绕在直径 100μm 的硅晶圆的通孔旁。这种工艺在微流体上可以得到应用，PDMS 的弹性可用于密封微流体的互连部分。

不同的“三明治”技术被用于 PDMS 上加工微模具［Anderson 等，2000；Jo 等，2000；Sundararajan 等，2004］。Jo 等使用“三明治”技术从 SU8 模具中加工 PDMS 模具结构，然后它可被装配形成多层复杂的微流体元件。模具化的厚 PDMS 层被作为底部层，它的厚度非常厚，以致于可以在上面插入针筒，用来连接微流体输入/输出的管道。Su（2004）使用 PDMS 微模具的方法加工了一个有趣的微流体药物供给系统。SU8 模具用来形成储液池和传送沟槽结构，这些结构在一个新型的微流体渗透致动器上，渗透器由水作为能源提供了源源不断的药物供给。构造这种新型致动器的一个关键问题是将 PDMS 置于氧等离子下加强粘结。即使这样，仍然需要粘结加强聚合物层来为所有的层提供合适的粘结。

已经开发出一系列的聚合物形成图案的方法，它们包括使用曝光、电子束或者离子束。除了常规的光刻胶聚合物外，已有商用的光敏环氧树脂和聚酰亚胺，它们可以被 DUV 光曝光，然后在定制的显影液中显影。这些树脂可被图形化成不同厚度（从 1～100μm），深宽比达到 30：1。如上所述，这些图形化的结构可以用作模具，这些模具既可用于聚合物（如 PDMS），又可用于电镀金属。这些层还可以直接用作微系统的结构元件，如薄膜和沟槽侧壁。

一些其他较新的离子束技术已经被用于直接曝光聚合物，进行图形化。Jeong 等（2004）采用光聚合新型聚合物制备纤维和微管，说明这个工艺的多用途性，可加工新型三维结构，如图 9-20a～f 所示。在这个工艺中，使用了多相、层流，既采用了可聚合溶液，又采用了不可聚合溶液。当溶液注入时，它被紫外光聚合。在图 9-20a 中，双相层流导致形成微流，在图 9-20b 和图 9-20c 中，证明了可编织这些纤维，也可以从 pH-响应纤维（包括膨

胀）得到它们。在图9-20d～f中，三相层流和不可聚合中心导致微管的形成。加工的微管电镜照片表明了空孔的结构，如图9-20e所示，图9-20f证明了微管中心的荧光溶液可以探测葡萄糖。

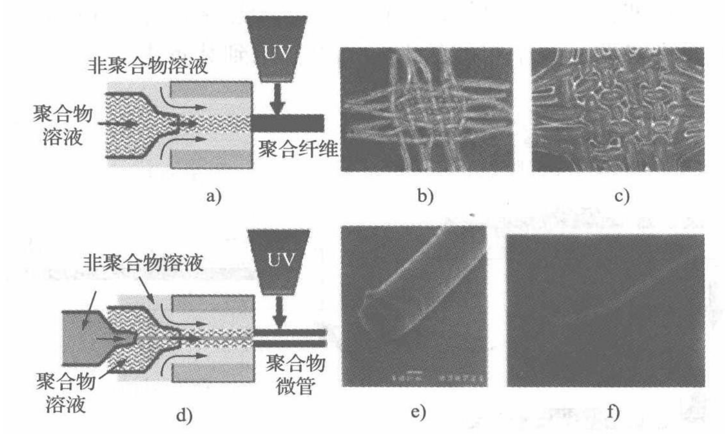


图　9-20

a）光聚合纤维延伸装置　b）编织pH－响应纤维

c）pH-响应纤维处于膨胀态　d）光聚合物微管装置　e）加工的微管电镜照片

f）探测葡萄糖微管的荧光照片（版权Jeong等，2004）

用“双光子聚合”紫外固化光学粘接剂（Norland NOA 63）的方法，Galajda、Ormos（2001）和Maruo等（2000）加工了三维结构，在一个压电平台上，移动样品通过氩激光束。这个技术的分辨率取决于聚焦氩束的空间光学分辨率，它们得到了0.5mm的分辨率。Galajda和Ormos使用这个技术来制备微电动机，它们不光用光学方法加工，还用光学方法驱动。Maruo等（1998，2000）使用单光子和双光子聚合的技术加工了奇特的纳米尺度螺旋结构、管子以及漏斗。

9.3.3　体加工技术

与传统的金属和半导体机械材料相比，聚合物具有特别的性能，它能在室温下很容易变成液体。这个事实使得人们开发出许多有用的批量工艺，在这个领域由数位研究者已进行了大量的工作，包括Carlen和Mastrangelo（2002，2003）以及Sundararajan（2004）。Carlen和Mastrangelo开发和分析了许多塑料微系统体加工技术，包括浇铸、键合和叠合。

为了使用微浇铸技术以体加工方式复制塑料部件，首先需要加工模子（或称模具），用它们复制得到塑料部件。前面讨论的LIGA和DRIE［Kim，2000］是两种加工模具的方法。Mastrangelo（2003）使用DRIE的方法成功地在硅晶圆上形成了图案，目的是得到一个模具，用于上面

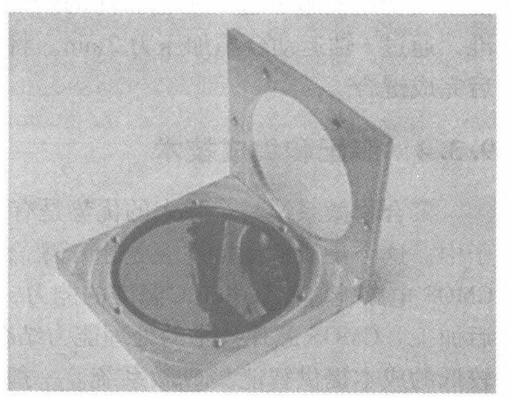


图9-21　铝模具盘和用于开模浇铸的模具（版权Mastrangelo，2003）

提到的浇铸方法（见图9-21）。硅晶圆放置在凹陷的铝框架上，上面涂敷了聚对二甲苯-C，以帮助后续模具与塑料的分离。一个特氟隆（Teflon）O形环和一个铝上盘然后夹压在硅晶圆上方，环氧树脂被倒在模具表面。树脂被加热到80℃固化3h，然后从模具上分离。含有硅模具晶圆的铝模具框架如图9-22所示。用开口-模具浇铸工艺，并不需要保证模压部分的底部是平整的。如果有必要，一个封闭的上盘可以使用到装置中，只要留出一个可以注入环氧树脂的孔即可。

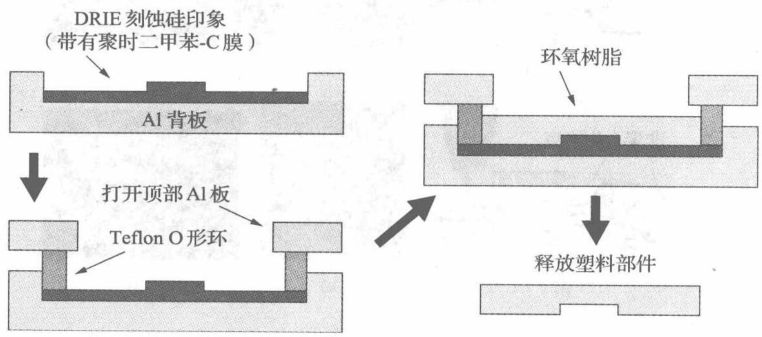


图9-22 开口浇铸工艺（版权 Mastrangelo，2003）

浇铸聚合物成分时，最简单密封微流体沟槽和存储池的方法是叠层或键合它们到一个未图形化的覆盖薄膜或者衬底上。对于像聚酯薄膜这样的柔性覆盖薄膜来说，密封工艺可以在台式叠层机上进行。对于密封刚性覆盖板来说，最好使用一层薄的粘结层和键合工艺。用这种方法，柔性的图形化的聚合物元件很容易被密封，用于微流体场合。

叠层聚合物元件可使用滚筒型叠层工艺完成，如商用的来自 Kepro 的工作台，相关报道如 Mastrangelo（2003）。模压后的塑料衬底首先用丙酮处理，然后通过在80℃将两元件压在一起的方式叠加到一个透明的、50μm 厚的迈拉（Mylar）聚酯覆盖薄膜上，可得到较好的键合效果，具有低渗透率的特点，在键合界面处没有明显的渗漏现象。刚性环氧树脂覆盖盘可以制备含有沟槽和存储池的环氧树脂元件。两个环氧树脂衬底可以用类似叠层的方式键合，只是需要附加一层薄的粘结层。Mastrangelo 使用丙酮中的 1：4 的 Blanchard 蜡作为粘结溶液成功地实施了这个工艺。薄的蜡溶液旋涂到一个衬底上，然后两个衬底在显微镜下对准，通过 z 轴运动台施加压力 2min。将衬底通过叠层系统，两个热辊子的温度为80℃，最后完成键合。

9.3.4 装配和集成技术

聚合物微系统一个强大的优势是有可能容易地将聚合物传感器和致动器集成到 CMOS 电子中。这个集成简易性主要是由于聚合物加工技术大部分在低温下进行的。完全加工好的 CMOS 电路能够忍受400℃温度的能力，使得 CMOS 电路能够接受几乎所有的基于聚合物的后加工。CMOS 芯片技术的处理能力结合聚合物的多功能性，有望强有力地结合在一起，以较低的成本提供智能集成微系统。一般情况下，基于聚合物的加工技术已经适于 CMOS 集成，因为它们的低温淀积和加工技术（400℃）。聚合物可以集成为传感器［Atkinson 等，2003］和流体元件［Carlen 和 Mastrangelo，2002，2003］，同时可以提供连接用于柔软的集

成微系统［Smela，1999；Miyajama，2001；Park，1999］。而反过来的情形是聚合物微系统不能适应典型的集成电路加工温度，有两种方法可以直接集成聚合物器件和系统到电子器件中。这两种方法是后CMOS工艺和模具键合集成电路工艺。

在后CMOS工艺中，聚合物传感器和致动器是在CMOS电子器件加工完成后加工在硅晶圆上的。如何集成的例子如图9-23a所示，在最后钝化CMOS工艺时，留出一个传感器开口区域。在这个例子中，掺杂的互连连接到铝垫片，铝垫片在硅氮化钝化时被留出窗口。该工艺形成了传感器窗口，使用低温聚合物加工技术，如旋涂、蒸发、电淀积，可加工数个传感器装置。

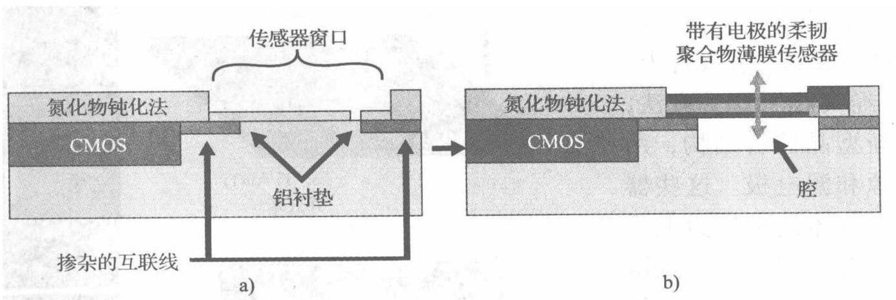


图　9-23

a）带有在钝化层开出传感器窗口的CMOS芯片　b）在传感器窗口加工有聚合物传感器的CMOS芯片

一个集成压力传感器的装置如图9-23b所示，电活性薄膜，如三明治式夹在两金属结构间，下面是密封腔。传感器电极层可用合适的低温金属化技术，如蒸发和电镀来形成。Atkinson等人（2003）研究了集成到CMOS电子器件的工艺，使用电活性聚酰亚胺作为传感器元件。这个工作包括了用于振动的悬空结构和压力传感结构以及声表面波器件，应用于不同场合。

在许多系统中，需要将集成电路或探测器集成到聚合物基的衬底上，集成电路的面积相对于塑料元件来说很小。这种情况对微流体系统尤其如此。在这种情况下，单独加工硅芯片更加节省成本，首先使用标准的集成电路工艺，然后分割成单个芯片，接着使用倒装键合技术将它们键合到塑料衬底上。倒装键合技术是集成电路行业熟知的方法，它是将硅芯片集成到印制电路板上的一种高效方法。Mastrangelo（2003）已经使用这种技术用于聚合物衬底，如图9-24所示。首先是一个密封的塑料衬底，然后金属电极图案被加工到这个衬底上。这个金属图案将给反向硅芯片提供接触垫片，同时也可从芯片底部延伸出来提供额外的接

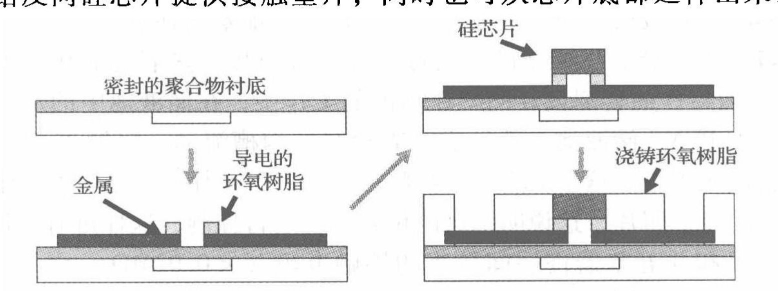


图9-24　倒装焊键合塑料衬底

触。通过在硅芯片底部和塑料衬底前面的对准标记，使用了一个放置调整系统来对齐和放置反向硅芯片到电导环氧树脂上键合。最后，整个衬底可再被浇铸以生成环氧树脂密封层。为了进行与金属电极的接触，可用一个合适的模具浇铸上层环氧树脂层，同时开出接触垫片。

以前的工艺依赖于传统的加工控制或者检测电路，如标准的 CMOS 集成电路工艺。人们采用灵活的方法已开发出了一种新型的电子器件，它可以更加容易地集成到塑料元件上。Maltezos 已经实践了这一方法，采用一个新型晶体管结构，用水银作为源和漏电极。这些器件不光把微流体技术作为电子器件加工的有机部分，而且微流体加工的源、漏可以用于加工另外的微流体元件和系统。基本工艺如图 9-25 所示。图 9-25 中的 PDMS 是首先浇铸 PDMS 在模具上，然后脱模得到的。模具上是与要得到图案相反的结构图案，图案制作在 15μm 厚光敏环氧树脂胶 SU8 上。PDMS 溶液浇铸到 SU8 模具中，固化，然后去除。一个独立的、高度掺杂的硅衬底，如图 9-25a 所示，进行热氧化，

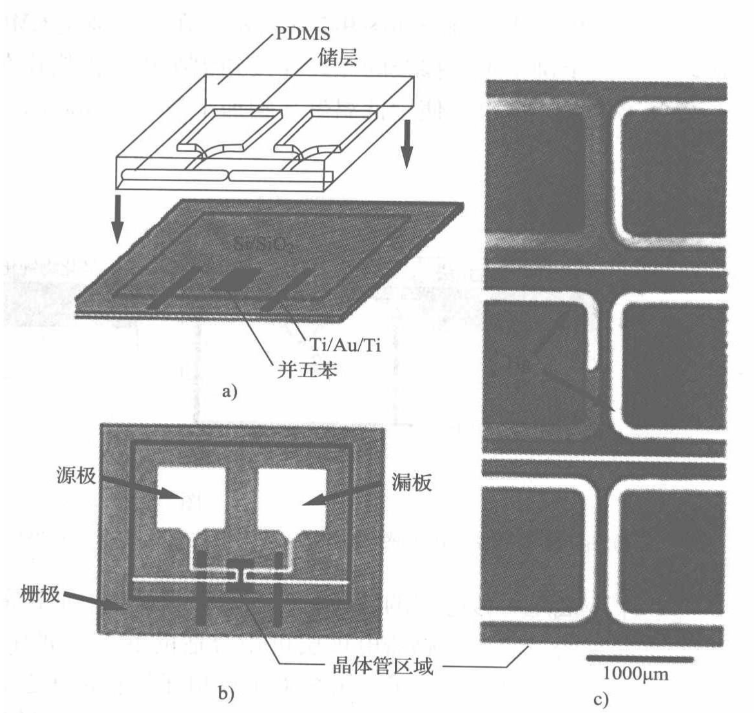


图 9-25
a）微流体源/漏衬底被集成到氧化的、重掺杂硅衬底上，带有源/漏接触和并五苯沟道材料 b）集成结构的俯视图 c）晶体管区域的光学显微照片，表明使用水银流动可以调节沟道效应（版权 Maltezos 等，2003）

然后用两个掩膜步骤图形化。一个掩膜版步骤用于图形化电子束蒸发的 Ti/Au/Ti 接触，这个接触用来连接晶体管源和漏；另一个掩膜版步骤用于图形化热蒸发的并五苯（pentacene），并五苯是一个形成器件中晶体管区域的 p 型聚合物半导体。水银液滴放在存储池并将粘结，即 PDMS 衬底被反向连接到硅衬底上。短时间地暴露在氧等离子体中有助于 PDMS 和二氧化硅间较好地键合。高掺杂的硅衬底被作为栅电极，热氧化氧化硅形成栅介质。图 9-25b显示了装配后器件的套刻设计图。在当前的工作中，在储液池中的水银通过施加轻微的压力将其抽取到 PDMS 储液池，然后它沿着狭窄的沟槽流动，接触 Ti/Au/Ti 电极，并来到器件的晶体管区域附近。这个器件的独特特征如图 9-25c 所示，显示了水银在不同压力下所处的不同位置的光学照片，这说明水银的位置可以进行控制，这样可有效地调节器件的栅宽度，得到了水银和并五苯器件层间较小的接触电阻（$<0.02\mathrm{M}\Omega\cdot\mathrm{cm}$），阈值电压约为 18V。当水银完全通过晶体管区域时，晶体管的特征曲线如图 9-26 所示，插图中的线性行为表明了水银和并五苯间的欧姆接触。

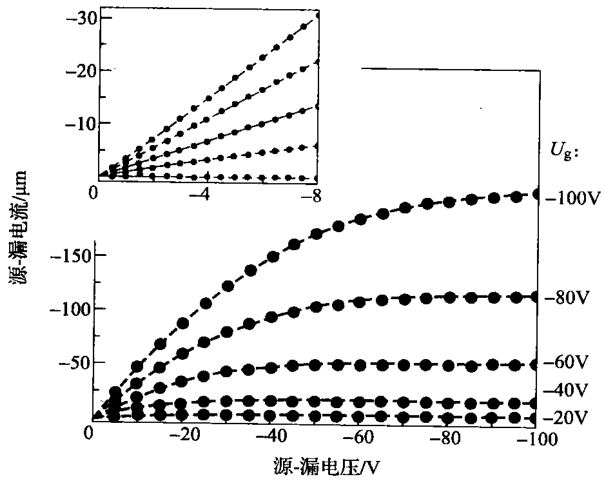


图9-26 图9-10所示的微流体晶体管的晶体管特征曲线，在这个器件中水银完全延伸至晶体管区域，栅长为110μm，栅宽为2.5cm，插图给出了在线性区域的器件特征曲线（版权Maltezos等，2003）

9.4 器件举例

小型化、低成本、智能的聚合物微系统的大量加工，促使了基于聚合物的化学、生物和环境检测系统易于组装到许多产品中。低成本的聚合物加工非常适合于生物医药应用，如快速转变实验室分析或者远程药物，通常称为芯片实验室或者微全分析系统（micro-total-analysis-systems，Mtas）。这方面的综述可参考Rossier（2002）。同样，这些使用可以延伸至用于消费的环境检测、军事或者工业领域。这一技术被不断增加的要求所驱动，它们包括监测潜在的健康有害物质、战争中的有害物质以及国土安全。应用领域包括从工业到办公环境、运输和传输系统，军事环境（包括可穿戴系统），以及家用消费产品。很明显，在这些领域成功应用的技术是低成本、灵活、稳定的技术，聚合物系统有大量的潜在优势满足这一需求。在许多应用中，聚合物在微系统工艺中往往被用作牺牲层［Courcimault等，2004］。聚合物作为牺牲层的优势是：①聚合物可以在很大的厚度范围内（从小于1微米到数十微米厚）进行较低温度的加工；②聚合物容易用标准的光刻工艺图形化；③聚合物能被加热到合适的温度（典型值为110℃）来使边角圆滑；④聚合物容易在丙酮中去除（只要它的温度没超过110℃）。聚合物层还可以作为结构层，为微系统提供了灵活性，如形成铰接和灵活的互连，用于集成系统和封装［Smela，1999；Park，1999；Miyajima，1999；Ucok，2004］。有无数的应用和器件例子，在这里不能全部叙述，这说明这个技术用于微加工极具灵活多样性。这里只讨论几个著名的例子，其中完成器件的结构层采用了聚合物。

9.4.1 聚对二甲苯薄膜接触传感器和剪切传感器

Fan（2004）将聚对二甲苯薄膜运用到接触传感器和剪切传感器，如图9-27所示。在图

9-27a 中，光刻胶被旋涂和图形化。在图9-27b 中，光刻胶被选择性地减薄，采用较低的曝光计量和掩膜版。1μm 厚的聚对二甲苯薄膜被淀积（见图 9-27c），然后淀积铝，铝被光刻图形化（见图 9-27d）。曝光后的聚对二甲苯层用氧等离子体刻蚀去除，然后去除铝，如图 9-27e 所示。这个装置的一个缺点是在聚对二甲苯留下一个尖的边角，但这个边角可以用一个聪明的方法去除，即旋涂一层额外的光刻胶层（见图 9-27f），然后再次用等离子体刻蚀去除光刻胶。因此光刻胶在聚对二甲苯上面被减薄且刻蚀比为 1∶1，光刻胶斜坡被转移到聚对二甲苯边缘，如图 9-27g 所示。一个 200nm 厚的金薄膜被淀积并图形化（见图 9-27h）。值得注意的是，金淀积时引入的高温能够导致牺牲层释放溶剂，如果溶剂陷入到聚对二甲苯下面，将会导致薄膜厚度的增加，形成圆盖形。这个增加的高度可以留在那里作为最终器件的结构，也可以通过增加牺牲层的烘烤或者在金淀积时冷却衬底的方式进行阻止。为了优化在聚对二甲苯薄膜上的螺旋型金属应变标准电阻，使用了金属剥离工艺，以局部增加金属薄膜的厚度（见图 9-27i）。整个器件被涂敷一层厚的（8μm）聚对二甲苯薄膜（见图 9-27j），然后用铝掩膜版和氧等离子体刻蚀进行图形化（见图 9-27k），这里，牺牲层的刻蚀孔区域和外面的接触垫片被暴露出来。牺牲层在丙酮中去除，这需要大量的时间（几小时），详细的释放工艺没有被详细描述（见图9-27 l）。然后晶圆用红外加热等进行干燥。可选的工艺是聚对二甲苯保形气相淀积，可用来密封腔体（见图 9-27m），这需要额外的金属掩膜和氧等离子体刻蚀工艺来暴露出接触垫片（见图 9-27n）。一个加工好的结构如图 9-28 所示，这些器件被成功地用于接触传感器，相似的几何结构用于微流体流动腔中作为剪切应力传感器。

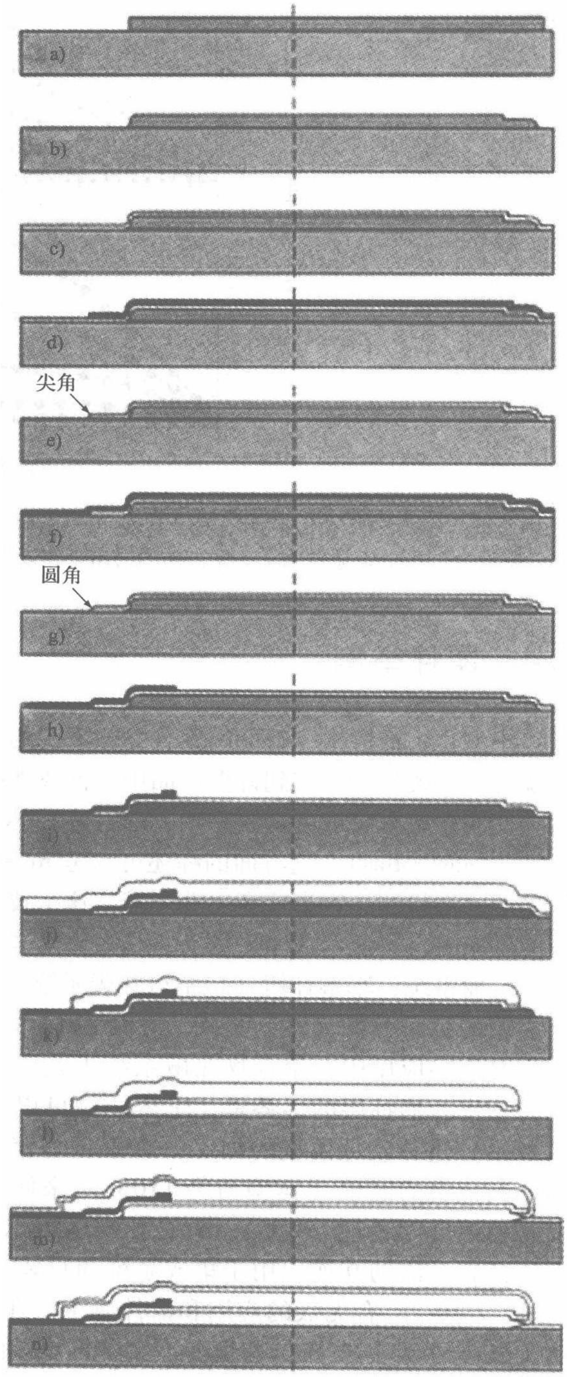


图 9-27 聚对二甲苯薄膜的工艺步骤
（版权 Fan 等，2004）

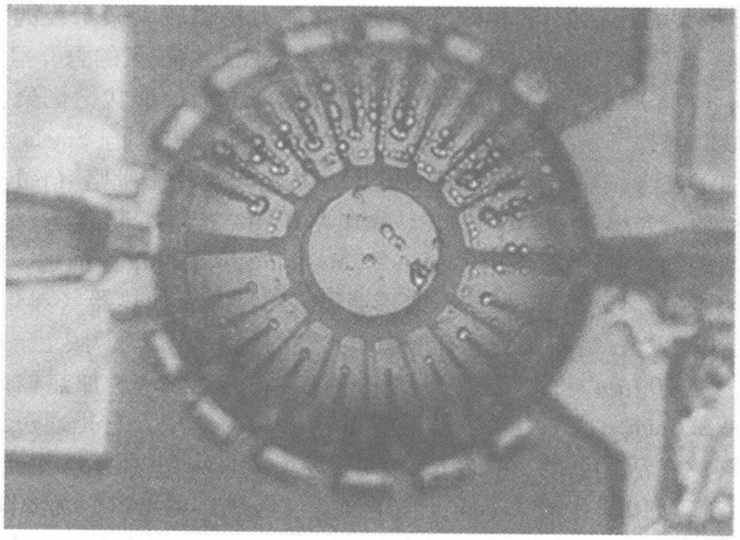


图9-28　在聚对二甲苯薄膜上有蛇纹形金应变测量计电阻器的触觉传感器（版权 Fan 等，2004）

9.4.2　石蜡微流体泵和阀致动器

聚合物微系统的一个有希望的应用领域是微流体系统。这里它可以加工微流体沟槽、泵、阀，以及混合结构。用聚合物加工的微流体可以用于许多系统，包括在芯片实验室中使用的化学和生物分析、活药物传输和监测、可丢弃传感和筛选器件。这些聚合物微系统设计的一个关键问题是取得一定的致动水平，来有效地实现泵功能和控制流体流动。

对于由 Zhang 和 Jang（1995）定义的一个特定的力-电结构，致动能 E_a 为致动力 F_a 乘以最大位移 ε_a：

$$E_a = F_a \varepsilon_a \tag{9-6}$$

有人可能会提出，对于特定的致动器技术和特定的致动能，所需要致动的体积越小，这个技术就越强大。Mastrangelo 提议致动能力可以用致动能除以致动体积来评估：

$$p_a = \frac{E_a}{V_a} = \frac{F_a \varepsilon_a}{V_a} \tag{9-7}$$

准确地说，尽管这个更应该被称为“致动压强”，因为压强的单位为 Pa，但它确实有规范化不同致动器技术的效果。一些著名致动器的致动压强的对比如表9-7所示。

表9-7　几种不同低压微致动器的致动压力（版权 Carlen 和 Mastrangelo，2002）

致动类型	p_a/（J/m^3）
压电（PZT）	10^5
静电（梳齿）	10^3
电磁热膨胀（Ni/Si）	10^5
热气动式	10^5
固－液相变（乙基酰亚胺）	10^6
形状记忆合金（Ni-Ti）	10^7
固－液相变（石蜡）	10^7

从表9-7可以明显看出，固-液相改变致动器有能力提供较大微米级的压力，特别是石蜡材料非常有前途。值得注意的是尽管形状记忆合金也能提供较大的力，但它们在能提供的总应变（大约6%~8%）和操作频率方面有限制。在那方面，形状记忆聚合物具有最大的应变级别，以及最低的频率响应［Gall，2004；Mastrangelo，2003］。Smela等（1999）提出了另一个有趣的加工方法，根据掺杂和施加电压，共轭聚合物聚吡咯（polypyrrole）的体积变化被用于产生致动，大小为7×10^4J/cm^3，聚吡咯铰接结构可举起硅盘。

一个使用石蜡的简单微致动器由Carlen和Mastrangelo（2002）描述，如图9-29所示。在这个活塞型致动器中，5~20μm厚的石蜡层通过电阻型金属加热器（典型的是铝或者金）被加热到它的熔点以上。石蜡的膨胀垂直地置于柔性的聚对二甲苯薄膜上。圆形微致动器被加工出，它的半径为200μm，石蜡层厚度为9mm。当电压为5V、加热输入为100mW时，得到的垂直位移是2.6mm。这个致动器被装到活动的块微阀中，它是通过形成沟槽和用光刻胶和电镀镍将阀放在活塞上的方式制成，如图9-30a和9-30b所示。对于从200~800μm的石蜡致动器，流速为$10^{-3}\sim10^{-1}$sccm，气压偏差（从进口到出口）为800Torr，能量耗散级别在50~150mW。最小器件的渗透率仅为5×10^{-4}sccm。其他的结构，如大流量控制阀、串列式微阀和聚合酶链反应器件都可以用这种技术加工，这证明了石蜡微致动器可以很容易地被加工出许多结构。

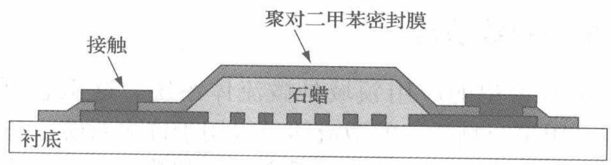


图9-29 石蜡致动器（版权Carlen和Mastrangelo，2002）

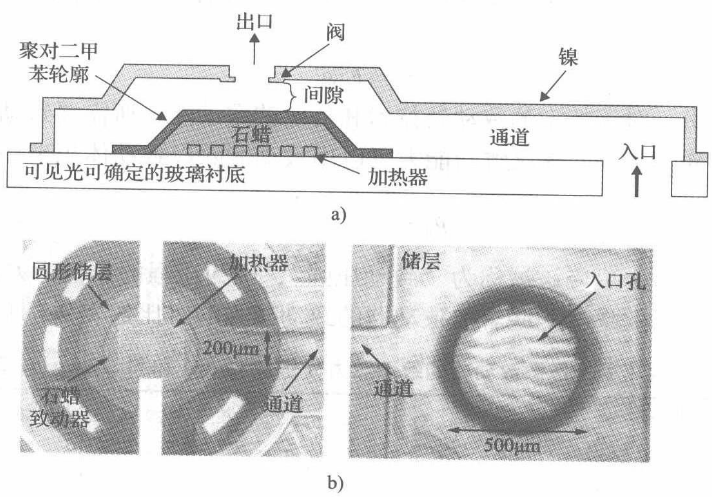


图 9-30

a）石蜡有源闭锁阀致动器的横截面图 b）从背部电铸的镍微阀的光学显微照片（版权Carlen和Mastrangelo，2002）

9.4.3 使用静电致动的仿生聚酰亚胺肌肉

Horning 和 Johnson（2002）进行了用于机器人研究的仿生 MEMS 致动器的开发，它们的研究令人兴奋。基于 Minami 等人（1993）的静电致动器，Horning 和 Johnson 使用这个致动器设计制备了适合用于机器人应用的仿生肌肉。仿生肌肉有人们需要的特性，如大的力量总量比和大应变。它们总的来说健壮可靠的，也有内置的容错。这些 MEMS 致动器也被设计成具有这些属性。另外，对于合成的 MEMS 肌肉来说，当致动器停留在某一位置而不是在运动时，需要具有低能量耗散，这是因为当前有限的能量产生和能量存储技术。

Horning 和 Johnson（2002）已经在聚酰亚胺上设计了一个静电 MEMS 致动器，如图 9-31 所示。从半单元插图来看，可以看到电极中的薄金属和介电物质（Kapton，一种商用的聚酰亚胺）层在它们的终端层叠在一起（尽管电极因为薄介电层而没有接触）。当外加力施加于单元时，它像弹簧一样膨胀。当外加电压施加于单元的上、下电极时，柔性的电极被拉到一起。低压操作单元的关键是水滴状单元终端，这里电极间隙最小，非常低的电压就会产生大的电场，最后摧毁电极。这个过程有把邻近区域拉近的效果，所以它们也会被摧毁，形成“拉链”反应，最后摧毁整个单元。

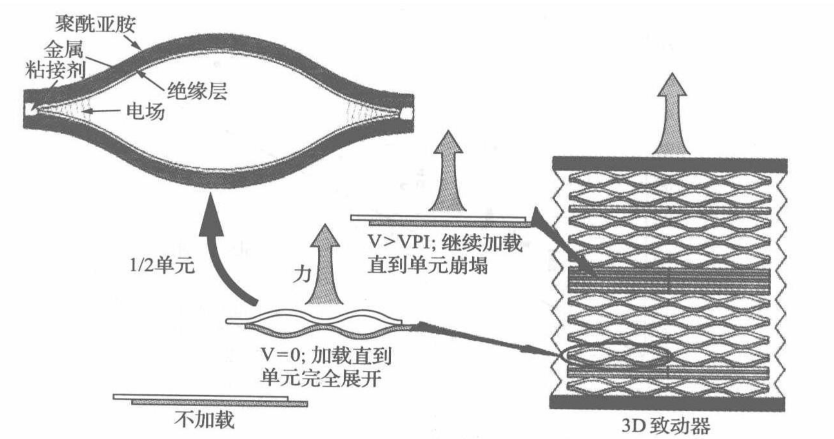


图 9-31 仿生 MEMS 致动器（版权 Horning 和 Johnson，2002）

为了形成仿生结构，可同步加工额外的单元，以增加力和附加单元层的数目，单元层叠加到一起形成大的位移。非常绝妙的是，可加工出三维阵列单元，它们具有相当大的位移和力量。同时值得注意的是，像生物肌肉组织一样，这些聚合物 MEMS 致动器只能工作在拉伸模式。就像生物肌肉，拮抗肌只能用于双向运动模式。另外，拮抗致动器可以用于调节关节的硬度，如当一个物体被固定时，这种情况下惟一的能量耗散是由于介质产生的漏电流，这个测量的数量级为皮安到 10nA 之间。最后，这个致动器的另外两个特征为仿生行为提供了附加的好处。一个是这个聚酰亚胺 MEMS 致动器与细胞一样的属性，意味着单一单元的失效不会波及到整个三维致动器的操作，并提供了足够的容差。另外，这个致动器弹簧状的结构也仿生了肌肉和肌键的弹簧属性，进一步辅助了在机器人应用中的运动。

这些致动器的加工工艺来自于印制电路工艺。一层 Kapton 被 10nm 的铝金属化，然后被涂敷一层介电层（最终防止电极短路）。接下来，电极区域、键合区域和致动器边界分别用

光刻、氧等离子体和刻蚀铝形成。两张薄片面对面放置，通过一个激光切条和施加粘结成分键合在一起。图 9-32a 给出了处于拉开状态的致动器的横截面图，图 9-32b 给出了施加电压后致动器失效后的形貌。图 9-33 测量了引入电压和外加负载的关系，改进的加工技术将会极大地改进与理论预测结果的匹配性。

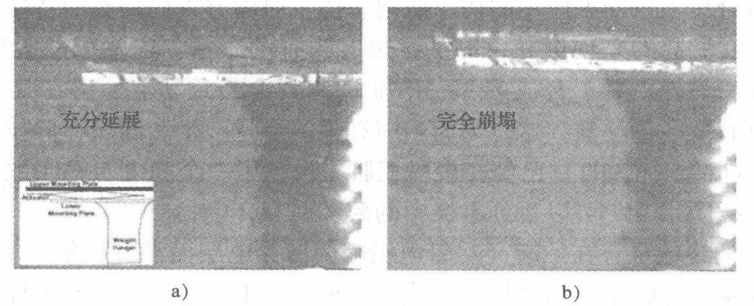


图 9-32　仿生 MEMS 致动器单元

a）拉开状态　b）施加电压后，致动器失效（版权 Horning 和 Johnson，2002）

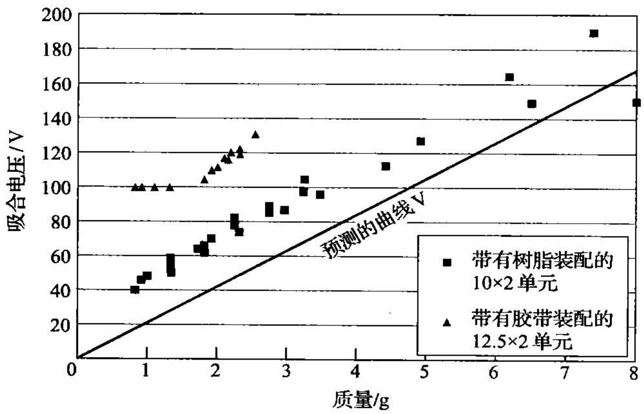


图 9-33　仿生 MEMS 致动器吸合电压和负载间的实验和理论关系

9.4.4　聚合物声表面波器件

电活性聚合物在传感器应用方面的一个有趣应用是将它们用于声表面波（SAW）器件。读者可参看 Varadan（2000）这篇全面的综述。一个特别有用的聚合物应用是电活性聚酰亚胺，一个氰基偶极子被加入到 APB/ODPA 聚酰亚胺的 β 位置［Ounaies，2002］。这个聚合物在高于像 PVDF 常规聚合物所能承受的温度时仍能表现出电活性，它还可以被旋涂和用常规微加工技术图形化［Atkinson 等，2003］。这个聚酰亚胺详细的结构和传感致动行为在 9.2.2 节已有描述。聚合物能简易地在已有衬底上形成，结合 SAW 器件的简单结构，使得它很容易在预先加工好的 CMOS 集成电路衬底上加工 SAW 器件。SAW 器件可作为许多种类的传感器，包括化学、生物、物理和惯性传感器，有可能考虑用一个直接的后处理加工工艺集成许多不同种类的传感器。一个简单的在 CMOS 衬底上加工聚合物 SAW 器件的工艺如图 9-34 所示［Atkinson 等人，2003］。在这个结构中，集成转换器（interdigitated transducers，

IDTs）用于原位极化电活性聚酰亚胺。加工的 SAW 器件是在一个 2.25mm 厚的 β－CN 电活性聚酰亚胺薄膜上，具有 5mm 的线/间隔 IDTs（λ＝4mm）。这些器件有 61MHz 的发射峰值，具有高衰减。极化是在玻璃化温度（215℃）时，施加 100V（20MV/cm）电压到 IDT 电极上完成的。

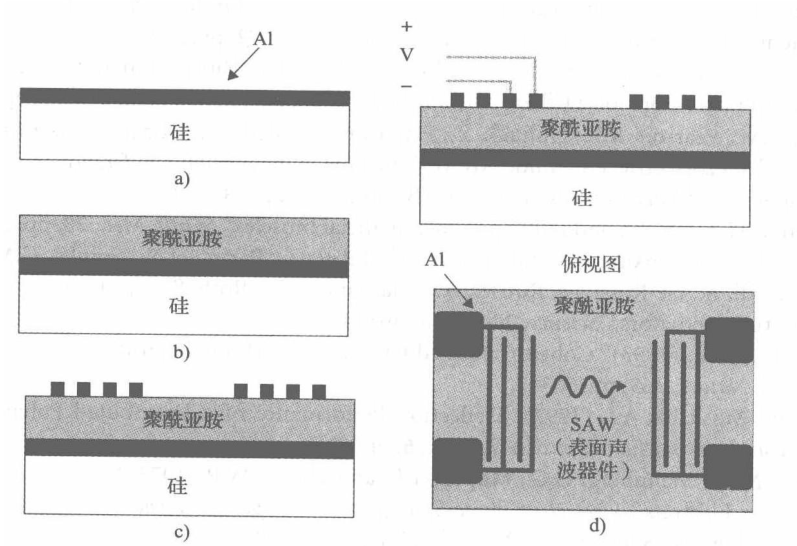


图 9-34 在电活性聚酰亚胺上加工 SAW（版权 Atkinson，2003）

9.5 未来的方向与挑战

电活性聚合物和聚合物纳米复合材料在 MEMS 领域的应用前景是非常广阔的。已经开发的典型应用包括用于药物仪器、传感器、机器人、光学、计算机、超声和电声转换器等领域的 MEMS 器件。一个刚出现的重要应用是聚合物 MEMS 用于生物医药领域，这里聚合物被用于人造肌肉致动器、用于诊断和显微手术的侵入式药物机器人、用于刺激组织和骨骼生长的致动器植入物、监测血管嫁接和防止血管阻塞的传感器。聚合物基的生物医药传感器、芯片实验室系统和 μTAS 系统将会不断发挥它们更大的作用。在某些情况下，这个增大的作用来自于聚合物薄膜本身的独特性能。在某些情况下，加工聚合物微系统的低成本使得这些产品易于市场化，因为市场化的产品必须成本非常低。这个低成本的要求在自由使用的实验室和医疗器件或传感器领域尤其突出。在某些情况下，需要柔性衬底，如智能服装和柔性导管，聚合物的独特特性可以满足这个要求。很明显，聚合物微系统将会不断扩大和开创重要的市场。聚合物的多功能和灵活性可与微加工中的光刻相媲美。由于不断开发出新的光刻技术，光刻一直占据着微加工市场。尽管由于历史原因，聚合物不是微系统的“源”材料，但大量独特的材料属性和加工技术使得聚合物基的系统有望在不远的将来超过传统材料。

与传统微加工方法相比，用于微观领域的聚合物和聚合物纳米复合物加工技术还是相对较新的。高分辨率图案技术以及克服聚合物膨胀或分层，对于许多聚合物系统来说是重要的。从电活性、强度和耐温性方面改进聚合物材料的性能，将会扩大它们的应用。

参考文献

[1] Anderson, J.R., Chiu, D.T., Jackman, R.J., Cherniavskaya, O., McDonald, J.C., Wu, H. Whitesides, S.H., and Whitesides, G.M. (2000) "Fabrication of Topologically Complex Three Dimensional Microfluidic Systems in PDMS by Rapid Prototyping," *Anal. Chem.*, 72, pp. 3158–64.

[2] Ataka, M., Omodaka, A., Takeshima, N., and Fujita, H. (1993) "Fabrication and Operation of Polyimide Bimorph Actuators for a Ciliary Motion System," *J. Microelectromech. Syst.*, 2, pp. 146–50.

[3] Atkinson, G.M., Pearson, R.E., Ounaies, Z., Harrison, J.S., Park, C., Dogan, S., and Midkiff, J.A. (2003) "Novel Piezoelectric Polyimide MEMS," in *Proc. 12th Annual Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems.*, June 2003 Boston, MA, pp. 782–785.

[4] Baughman, R.H. (1996) "Conducting polymer artificial muscles," *Synth. Met.*, **78**, pp. 339–53.

[5] Baughman, R.H., Chanxing, C., Zakhidov, A.A., Iqbal, Z., Barisci, J.N., Spinks, G.M., Wallace, G.G., Mazzoldi, A., De Rossi, D., Rinzler, A.G., Jaschinski, O., Roth, S., and Kertesz, M. (1999) "Carbon Nanotube Actuators," *Science*, **284**, pp. 1340–44.

[6] Bethune, D.S., et al. (1993) "Cobalt Catalyzed Growth of Carbon Nanotubes with Single Atomic Layer Walls," *Nature*, **363**, pp. 605–7.

[7] Brei, D., and Moskalik, A.J. (1997) "Deflection Performance of a Distributed Polymeric Piezoelectric Micromotor," *J. Microelectromech. Syst.*, 6, pp. 62–9.

[8] Broadhurst, M.G., Malmberg, C.G., Mopsik, F.I., and Harris, W.P. (1973) "Piezo-and Pyroelectricity in Polymer Electrets," *Electrets: Charge Storage and Transport in Dielectrics*, M.M. Perlman, ed., The Electrochemical Society, Inc., Princeton, NJ, pp. 492–504.

[9] Broadhurst, M.G., Harris, W.P., Mopsik, F.I., and Malmberg, C.G. (1973) "Piezoelectricity, Pyroelectricity and Electrostriction in Polymers," in *Polymer Preprints, Amer. Chem. Soc. Div. Poly. Chem.*, 14, p. 820.

[10] Carlen, E.T., and Mastrangelo, C. (2002) "Electrothermally Activated Paraffin Microactuators," *J. Microelectromech. Syst.*, 11, pp. 165–73.

[11] Carlen, E.T., and Mastrangelo, C. (2002) "Surface Micromachined Paraffin-Actuated Microvalve," *J. Microelectromech. Syst.*, **11**, pp. 408–20.

[12] Chiarelli, P., De Rossi, D., Della Santa, A., Mazzoldi, A. (1994) *Polym. Gels Networks*, vol. 2, p. 289.

[13] Courcimault, C.G., Allen, M.G., Jayachandran, J.P., Kohl, P.A., and Bidstrup-Allen, S.A. (2004) "A Sacrificial-Polymer-Based Trench Refill Process for Post-DRIE Surface Micromachining," in *Technical Digest of the Solid-State Sensor, Actuator and Microsystems Workshop*, Hilton Head Island, SC, pp. 200–03.

[14] Czaplewski, D.A., Kameoka, J., Mathers, R., Coates, W., and Craighead, H.G. (2003) "Nanofluidic Channels with Elliptical Cross Sections Formed Using a Nonlithographic Process," *Appl. Phys. Lett.*, **83**, pp. 4836–38.

[15] Dalton, A.B., Collins, S., Razal, J., Munoz, E., Ebron, V.H., Kim, B.G., Coleman, J.N., Ferraris, J.P., and Baughman, R.H. (2004) "Continuous Carbon Nanotube Composite Fibers: Properties, Potential Applications, and Problems," *J. Mat. Chem.*, **14**, pp. 1–3.

[16] Dang, Z.M., Fan, L.Z., Shen, Y., and Nan, C.W. (2003) "Dielectric Behavior Of Novel Three-Phase MWNTs/$BaTiO_3$/PVDF Composites," *Mater. Sci. Eng.*, **B103**, pp. 140–44.

[17] Davis, G.T., McKinney, J.E., Broadhurst, M.G., and Roth, S.C. (1978) "Electric-Field-Induced Phase Changes in Poly(vinylidene fluoride)," *J. Appl. Phys.*, **49**, p. 4998.

[18] Davis, G.T. (1993) "Piezoelectric and Pyroelectric Polymers," in *Polymers for Electronic and Photonic Applications*, C.P. Wong, ed., Academic Press, Inc., Boston, p. 435.

[19] Dokmeci, M., and Najafi, K. (2001) "A High-Sensitivity Polyimide Capactive Relative Humidity Sensor for Monitoring Anodically Bonded Hermetic Micropackages," *J. Microelectromech. Syst.*, **10**, pp. 197–203.

[20] Fan, Z., Engel, J.M., Chen, J., and Liu, C. (2004) "Parylene Surface-Micromachined Membranes for Sensor Applications," *J. Microelectromech. Syst.*, **13**, pp. 484–90.
[21] Frecker, M.I., and Aguilera, W.M. (2004) "Analytical Modeling of a Segmented Unimorph Actuator Using Electrostrictive P(VDF-TrFE) Copolymer," *Smart Mater. Struc.*, **13**, pp. 82–91.
[22] Freundand, M.S., and Lewis, N.S. (1995) "A Chemically Diverse Conducting Polymer-Based 'Electronic Nose,'" in *Proc. National Academy of Science USA*, pp. 2652–56.
[23] Fukada, E. (1995) "Piezoelectricity and Pyroelectricity of Biopolymers," in *Ferroelectric Polymers*, H.S. Nalwa, ed., *Chemistry, Physics and Application*, Marcel Dekker, Inc., New York.
[24] Fukada, E. (2000) "History and Recent Progress in Piezoelectric Polymers," in *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control*, **47**, pp. 1277–90.
[25] Furukawa, T. (1989) "Piezoelectricity in Polymers," in *IEEE Trans. Electr. Insul.*, **24**, pp. 375–93.
[26] Galajda, P., and Ormos, P. (2001) "Complex Micromachines Produced and Driven by Light," *Appl. Phys. Lett.*, **78**, pp. 249–51.
[27] Galipeau, D.W., Story, P.R., Vetelino, K.A., and Mileham, R.D. (1997) "Surface Acoustic Wave Microsensors and Applications," *Smart Mater. Struct.*, **6**, pp. 658–67.
[28] Gall, K., Kreiner, P., Turner, D., and Hulse, M. (2004) "Shape Memory Polymers for Microelectromechanical Systems," *J. Microelectromech. Syst.*, **13**, pp. 472–83.
[29] Gallantree, H.R. (1983) "Review of Transducer Applications of Polyvinylidene Fluoride," in *Piezoelectricity*, American Institute of Physics, New York.
[30] Harrison, J., and Ounaies, Z. (2002) "Piezoelectric Polymers," in *Encyclopedia of Smart Materials*. John Wiley and Sons, New York.
[31] Horning, R., and Johnson, B. (2002) "Polymer-based Microactuators for Biomimetics," *Neurotechnology for Biomimetic Robots*, Ayers, J., Davis, J., Rudolph, A., eds., MIT Press, Cambridge, MA.
[32] Iijima, S., (1991), "Helical Microtubules of Graphitic Carbon," *Nature*, **354**, pp. 56–8.
[33] Jager, E.W.H., Lundstrom, I., and Inganas, O. (2000) *Science*, **288**, pp. 2335–38.
[34] Iijima, S., and Ichlhashi, T. (1993) "Single Shell Carbon Nanotubes of 1-nm Diameter," *Nature*, **363**, pp. 603–05.
[35] Jeong, W., Mensing, G., Lee, S., and Beebe, D.J. (2004) "A Continuous Method for Manufacturing Polymer Strings and Tubes," in *Technical Digest of the Solid-State Sensor, Actuator and Microsystems Workshop*, Hilton Head Island, SC, pp. 388–89.
[36] Jo, B-H. Van Leberghe, L.M., Motsegood, K.M., and Beebe, D.J. (2000) "Three-Dimensional Micro-Channel Fabrication in Polydimethylsiloxane (PDMS) Elastomer," *J. Microelectromech. Syst.*, **9**, pp. 76–81.
[37] Kawai, H. (1969) "The Piezoelectricity of Poly(vinylidene fluoride)," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **8**, p. 975.
[38] Kepler, R.G., and Anderson, R.A. (1978) "Ferroelectricity in Polyvinylidene Fluoride," *J. Appl. Phys.*, **49**, pp. 1232–35.
[39] Kim, G.M., Kim. B., Liebau, M., Huskins, J., Reinhoudt, D.N., and Brugger, J. (2002) "Surface Modification with Self-Assembled Monolayers for Nanoscale Replication of Photoplastic MEMS," *J. Microelectromech. Syst.*, **11**, pp. 175–81.
[40] Kim, K., Park, S., Manohara, H., and Lee, J. (2000) "Polymethylsiloxane (PDMS) for High Aspect Ratio Three-Dimensional MEMS," in *Proc. of ISIM 2000*, Beijing, China.
[41] Klein, D.J., Ounaies, Z., and Bryant R.G. (2002) "Synthesis and Characterization of Cyano-Containing Piezoelectric Polyimide Homopolymer and Copolymers," in *Proc. First World Congress on Biomimetics*, 9–11 December, Albuquerque, New Mexico.
[42] Kornbluh, R., Pelrine, R., and Joseph, J. (1995) in *Proc. Third IASTED International Conference on Robotics and Manufacturing*, pp. 1–6, Cancun, Mexico.
[43] Li, F. et al. (2000) "Tensile Strength of Single Walled Carbon Nanotubes Directly Measured from their Macroscopic Ropes," *Appl. Phys. Lett.*, 77, pp. 3161–63.
[44] Li, M-H., Wu, J.J., and Gianchandani, Y.B. (2001) "Surface Micromachined Polyimide Scanning Thermocouple Probes," *J. Microelectromech. Syst.*, **10**, pp. 3–9.
[45] Lochun, D., Kilitziraki, M., Harrison, D., and Samuel, I. (2001) "Manufacturing Flexible Light-Emitting

Polymer Displays with Conductive Lithographic Film Technology," *Smart Mater. Struct.*, **10**, pp. 650–56.

[46] Lovinger, A.J. (1982) Developments in Crystalline Polymers, D.C. Basset, ed., Applied Science Publishers, London.

[47] Lu, J.P. (1997) "Elastic Properties of Single and Multilayered Nanotube," *J. Phys. Chem. Solids*, **58**, pp. 1649–52.

[48] Madden, J.D.W., Vandesteeg, N.A., Anquetil, P.A., Madden, P.G.A., Takshi, A., Pytel, R.Z., Lafontaine, S.R., Wieringa, P.A., and Hunter, I.W. (2004) "Artificial Muscle Technology: Physical Principles and Naval Prospects," in *IEEE J. Oceanic Eng.*, **29**, pp. 706–28.

[49] MacDiarmid, A.G., and Heeger, A.J. (1980) "Organic Metals and Semiconductors: The Chemistry of Polyacetylene (CH)x, and Its Derivatives," *Synth. Met.*, **1**, pp. 101–18.

[50] Madou, M. (1997) *Fundamentals of Microfabrication*, CRC Press, Boca Raton, FL.

[51] Manahara, H.M., Morikawa, E., Choi, J., and Sprunger, P.T. (1999) "Pattern Transfer by Direct Photo Etching of Poly(vinylidene fluoride) Using X-rays," *J. Microelectromech. Syst.*, **8**, pp. 417–22.

[52] Maruo, S., and Ikuta, K. (2000) "Three-dimensional Microfabrication by Use of Single-Photon Adsorbed Polymerization," *Appl. Phys. Lett.*, **76**, pp. 2656–58.

[53] Maruo, S., and Kawata, S. (1998) "Two-Photon-Absorbed Near-Infrared Photopolymerization for Three-Dimensional MicroFabrication," *J. Microelectromech. Syst.*, 7, pp. 411–15.

[54] Mastrangelo, C.H. (2003) "Microfabrication Techniques for Plastic Microelectromechanical Systems (MEMS)," Final Technical Report, AFRL-IF-RS-TR-2003-161, AFRL/DARPA.

[55] Matlezos, G., Nortrup, R., Jeon, S., Zaumseil, J., and Rogers, J.A. (2003) "Tunable Organic Transistors that Use Microfluidic Source and Drain Electrodes," *Appl. Phys. Lett.*, **83**, pp. 2067–69.

[56] Marque, P., and Roncali, J. (1990) "Structural Effect on the Redox Thermodynamics of Poly(thiophenes)," *J. Phys. Chem.*, **94**, pp. 8614–17.

[57] Minami, K., Kawamura, S., and Esashi, M. (1993) "Fabrication of Distributed Electrostatic Micro Actuator (DEMA)," *J. Microelectromech. Syst.*, 2, pp. 121–27.

[58] Miyajima, H., Asaoka, N., Arima, M., Minamoto, Y., Murakami, K., Tokuda, K., and Matsumoto, K. (2001) "A Durable, Shock-Resistant Electromagnetic Optical Scanner with Polyimide-Based Hinges," *J. Microelectromech. Syst.*, 13, 418–24.

[59] Oguro, K., Kawami, Y., and Takenaka, H. (1992) "Bending of an Ion-Conducting Polymer Film-Electrode Composite by an Electrical Stimulus at Low Voltage," *J. Micromachine Soc.*, **5**, pp. 27–30.

[60] Omote, K., Ohigashi, H., and Koga, K. (1997) "Temperature Dependence of Elastic, Dielectric and Piezoelectric Properties of 'Single Crystalline' Films of Vinylidene Fluoride Trifluoroethylene Copolymer," *J. Appl. Phys.*, **81**, p. 2760.

[61] Ounaies, Z., Young, J.A., Simpson, J.O., and Farmer, B.L. (1997) "Dielectric Properties of Piezoelectric Polyimides," in *Materials Research Society Proceedings: Materials for Smart Systems II*, 459, p. 59.

[62] Park, C., Ounaies, Z., Wise, K., and Harrison, J. (2004) "In Situ Poling And Imidization Of Amorphous Piezoelectric Polyimides," *Polymer*, **45**, pp. 5417–25.

[63] Park, K-T., and Esashi, M. (1999) "A Multilink Active Catheter with Polyimide-Based Integrated CMOS Interface Circuits," *J. Microelectromech. Syst.*, **8**, pp. 349–57.

[64] Pei, Q., and Inganas, O. (1992) "Electrochemical Application of the Bending Beam Method. 1. Mass Transport and Volume Changes in Polypyrrole During Redox," *J. Phys. Chem.*, **96**, pp. 10, 507–14.

[65] Pham, N.P., Boellaard, E., Burghartz, J.N., and Sarro, P.M. (2004) "Photoresist Coating Methods for Integration of Novel 3-D RF Microstructures," *J. Microelectromech. Syst.*, 13, pp. 491–99.

[66] Potschke, P., Dudkin, S.M., and Alig, I. (2003) "Dielectric Spectroscopy on Melt Processed Polycarbonate-Multiwalled Carbon Nanotube Composites," *Polymer*, **44**, pp. 5023–30.

[67] Rossier, J.S., Schwarz, A., Reymond, F. Ferrigon, R., Bianchi, F., and Girault, H.H. (1999) "Microchannel Networks for Electrophoretic Separations," *Electrophoresis*, **20**, pp. 727–31.

[68] Ryu, K.S., Wang, X., Shaikh, K., and Liu, C. (2004) "A Method for Precision Patterning of Silicone Elastomer and its Applications," *J. Microelectromech. Syst.*, 13, pp. 568–75.

[69] Sessler, G.M. (1981) "Piezoelectricity in Polyvinylidenefluoride," *J. Acoust. Soc. Am.*, **70**, pp. 1596–1608.

[70] Shirakawa, H., Louis, E.J., MacDiarmid, A.G., Chiang, C.-K., and Heeger, A.J. (1977) "Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers: Halogen Derivatives of Polyacetylene, (CH)x," *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, pp. 578–97.

[71] Simpson, J. O., Ounaies, Z., and Fay, C. (1997) "Polarization and Piezoelectric Properties of a Nitrile Substituted Polyimide," in *Materials Research Society Proceedings: Materials for Smart Systems II*, 459, p. 53.

[72] Smela, E., Inganäs, O., Pei, Q.B., and Lundstrom, I. (1993) *Adv. Mater.*, **5**, pp. 630–32.

[73] Smela, E., Inganäs, O., and Lundström, I. (1995) "Controlled Folding of Micrometer-Size Structures," *Science*, **268**, pp. 1735–38.

[74] Smela, E., Kallenbach, M., and Holdenreid, J. (1999) "Electrochemically Driven Polypyrrole Bilayers for Moving and Positioning Bulk Micromachined Silicon Plates," *J. Microelectromech. Syst.*, **8**, pp. 373–83.

[75] Smela, E. (2003) "Conjugated Polymer Actuators for Biomedical Applications," *Adv. Mater.*, **15**, pp. 481–94.

[76] Studer, V., Pépin, A., and Chen, Y. (2002) "Nanoembossing of Thermoplastic Polymers for Microfluidic Applications," *Appl. Phys. Lett.*, **80**, pp. 3614–16.

[77] Su, Y.-C., and Lin, L. (2004) "A Water-Powered Drug Delivery System," *J. Microelectromech. Syst.*, **13**, pp. 75–81.

[78] Sundararajan, N., Pio, M.S., Lee, L.P., and Berlin, A. (2004) "Three-Dimensional Hydrodynamic Focusing in Polydimethylsiloxane (PDMS) Microchannels," *J. Microelectromech. Syst.*, **13**, pp. 559–67.

[79] Sutomo, W., Wang, X., Bullen, D. Braden, S.K., and Liu, C. (2003) "Development of an End-Point Detector for Parylene Deposition Process," *J. Microelectromech. Syst.*, **12**, pp. 64–69.

[80] Tan, W., Fan, Z.H. Qiu, C.X. Ricco, A.J., and Gibbons, I. (2002) "Miniaturized Capillary Isoelectric Focusing in Plastic Microfluidic Devices," *Electrophoresis*, **23**, pp. 3638–45.

[81] Ucok, A.B., Giachino, J.M., and Najafi, K.N. (2004) "The WIMS Cube: A Microsystem Package With Actuated Flexible Connections and Re-Workable Assembly," in *Technical Digest of the Solid-State Sensor, Actuator and Microsystems Workshop*, pp. 117–20, Hilton Head Island, SC.

[82] Valentini, L., Puglia, D., Frulloni, E., Armentano, I., Kenny, J.M., and Santucci, S. (2004) "Dielectric Behavior of Epoxy Matrix/Single-Walled Carbon Nanotube Composites," *Compos. Sci. Technol.*, **64**, pp. 23–33.

[83] Varadan, V., and Varadan, V. (2000) "Microsensors, Microelectromechanical Systems (MEMS) and Electronics for Smart Structures and Systems," *Smart Mater. Struct.*, **9**, pp. 953–72.

[84] Velasco-Santos, C., Martýnez-Hernández, A.L., Fisher, F., Ruoff, R., and Casta, V.M. (2003) "Dynamical–Mechanical and Thermal Analysis of Carbon Nanotube-Methyl-Ethyl Methacrylate Nanocomposites," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **36**, pp. 1423–28.

[85] Weston, D.F., Smekal, T., Rhine, D.B., and Blackwell, J. (2001) "Fabrication of Microfluidic Devices in Silicon Using Plasma Etching," *J. Vac. Sci. Technol. B*, **19**, pp. 2846–51.

[86] Xia, F., Li, H., Huang, C., Huang, M., Xu, H., Bauer, F., Cheng, Z.-Y., and Zhang, Q. (2003) "Poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) Based High Performance Electroactive Polymers," in *Proc. SPIE Smart Structures and Materials, Electroactive Polymer Actuators and Devices*, 5051, pp. 133–42.

[87] Zhang, Q.M., Bharti, V., and Zhao, X. (1998) "Giant Electrostriction and Relaxor Ferroelectric Behavior in Electron-Irradiated Poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) Copolymer," *Science*, **280**, pp. 2101–04.

[88] Zhang, Q.M. (2001) "P(VDF-TrFE)-Based Electrostrictive Co/Ter-Polymers and Its Device Performance," *Electroactive Polymer Actuators and Devices*, Bar-Cohen, Y., ed., SPIE Press, Bellingham, WA.

[89] Zhang, Z., and Jang, B. (1995) "Actuation Power Capacities of Polymers, Gels and Composites for Use in Smart Material Systems," in *Proceedings of the SPIE*, 2447, pp. 26–94.

第 10 章　光诊断方法考察微流道的入口长度

Sang-Youp Lee
Jaesung Jang
Steven T. Wereley
Purdue Univer-sity

10.1　引言

对于微流控系统来说，掌握微流道入口区的流动状况是十分重要的，这是由于流体的传输特性，比如压力梯度、热转换和热导率等，都取决于入口区域。平面微加工技术通常会限制微流道的上游储液器的深度，使其与通道的高度相等——这也是它与在宏观尺度下用以研究入口长度的几何构型的显著差别。微尺度流体中的先进光诊断技术在获得微流道流在入口的小范围内的空间分辨图像方面是非常重要的。本章将论述微流道中的入口长度问题，概述几种微小尺度流体的诊断技术，并且用这些技术去分析微流道的入口长度。

入口长度最常被定义为：假定通道入口处为均匀流的情况下，当通道中心线速率达到最大中心线速率的99%时的轴向距离［Shah 和 London，1978］。但是，入口处均匀的速度剖面是难以达到的，这通常是由以下因素造成的：流体在入口区域的发展变化［Beaver 等人，1970］，入口处流体的急剧转向导致陡峭的速度梯度进而引起速度过冲［Sparrow 和 Anderson，1977］，通道壁的无滑移条件［Shah 和 London，1978］。对于大的雷诺数，无量纲入口长度 $L_e/(Re_D D_h)$ 是近似与雷诺数成比例变化的，入口长度的相关关系是通过一个边界层控制方程计算得到的，并且入口长度不受入口速度剖面的影响［Shah 和 London，1978；Atkinson 等，1969］。但是实际微流道流体的雷诺数是比较小的，需要考虑入口速度剖面对入口长度的影响［Vrentas 等，1966］，这是由于轴向流速扩散决定了微流道上游储液器与入口处的速度变化。

对于圆形通道，当 $Re_D>400$ 时［Shah 和 London，1978］，无量纲入口长度 L_e/D_h 定为雷诺数的6%［Fox 和 McDonald，1998］。Atkinson 等（1969）与 Chen（1973）提出了在圆形通道和平行板中，描述 L_e/D_h 与雷诺数间非线性关系的入口长度方程：

$$\frac{L_e}{D_h}=C_1+C_2\,Re_D \tag{10-1}$$

$$\frac{L_e}{D_h}=\frac{C_1}{(C_2\,Re_D+1)}+C_3\,Re_D \tag{10-2}$$

其中，L_e 是入口长度，D_h 是液力直径，C_1、C_2、C_3 是合适的常数。在 Atkinson 的关系式中，对圆形通道，C_1、C_2 分别取为 0.59、0.056；对平行板，C_1、C_2 分别取为 0.625、0.044。在 Chen 的关系式（10-2）中，对圆形通道，C_1、C_2、C_3 分别取为 0.6、0.035、0.056；对平行板，C_1、C_2、C_3 分别取为 0.63、0.035、0.044。

Atkinson提出的关系式，即方程（10-1），表现为蠕动流与边界层型解的线性组合，并且表明当雷诺数趋近于0时，仍然存在一个有限长的入口长度。Chen基于Friedmann等人（1968）的工作提出了一个更精确的关系式，即方程（10-2）。两个关系式都表明：当雷诺数趋近于0时，入口长度趋向一个常数值。Chen的关系式则指出当雷诺数比较小时，入口长度与雷诺数成一种有理关系⊖。随着雷诺数的增大，无量纲入口长度与雷诺数间的正比关系将成为两个关系式所表示的主要关系。因此，当入口长度表示为$L_e/(Re_D D_h)$的比例关系时，只要雷诺数很大，它就是一个常数。

在一个矩形的通道内，有四个边界层形成，每个边界层分别位于各自方向的通道壁处、起始于通道的入口，并都类似于平板上边界层的增长情况，最终在下游的某点合一［Shah和London，1978］。很显然，矩形通道内的流场要比圆形通道内的更为复杂，因为流场被两个横截面坐标所决定，是深宽比的函数。由于流体力学方程的非线性形式，所以并不存在一个精确解，但是近似解和数值解是可求的。Han（1983）为矩形通道流场提出了一个近似的解析解，这个解表现出入口长度是深宽比的函数。当通道截面由正方形向两个平行板变化（深宽比逼近0或无穷）时，入口长度减小。例如当深宽比分别为2.0、4.0时，$L_e/(Re_D D_h)$对应分别为0.0660、0.04267。还可以提供一些试验结果：Sparrow等（1967）指出对于深宽比为2.0与5.0，入口长度约为0.08；Fleming与Sparrow（1969）给出了对应以上两个深宽比的近似解析解，解得无量纲入口长度分别为0.07、0.052。此外，圆形通道中公认的关系式——式（10-1）、式（10-2），可用于液力直径法。尽管引用水力直径的概念不够严谨，但在深宽比为$0.25<\alpha<4$［Fox和McDonald，1998］的矩形通道的求解中，这个近似能够给出可以接受的精度结果。虽然已经有了大量的早期工作，但由于上游储液器的平面构形，微流道中入口长度的问题仍有很大一部分未解决。

随着通道应用扩展到微小尺度，入口长度的重要性更加明显，这是因为此时入口长度会占到整个通道长度的很大一部分。典型的微加工技术都是基于薄膜刻蚀与薄膜显影的平面工艺，它存在两个重要的几何限制。第一，微加工器件中的深度一般是一致的。这样平面工艺就导致了在微流道加工中，通道入口处上游储液器的高度与通道的高度是一样的。因此，研究微流道的入口长度时就不能假定速度均匀分布，而必须考虑通道入口上游的流体状态。第二，微加工器件的横截面通常为矩形或梯形。这个限制使得在微小尺度下估计通道的入口长度更加困难，因为应用圆形通道中计算入口长度的关系式来估计矩形通道入口长度的方法，在微小尺度下的正确性未知。如果同时考虑这两个限制，应用过去的对于矩形通道的研究结果时必须小心，因为深宽比的两种表示方式H/W、W/H对于微尺度通道是完全一样的，但如果用平面微加工技术制作，这两种表示方式会造成完全不同的几何构型。Lee等人（2002）与Wereley等人（2002）第一次研究了典型微流道的图形中的入口长度问题，并指出入口长度的估计并非像预期的，利用常规入口长度关系式就能做出。

在目前的研究中，通常利用低雷诺数情况下的不同深宽比的微流道做μPIV试验，得到入口长度。为了保证微流道长度足够使速度充分发展，微流道应取很大的L/D比值。以透明丙烯酸酯为材料利用精确切割的传统加工技术制作了一个微流道（MC-I），大小为$120.0\text{mm}(L)\times0.252\text{mm}(W)\times0.694\text{mm}(H)$；另一个微流道（MC-II）制作在硅衬底上，利

⊖ 有理关系是指二者可化为整数比的关系。——译者注。

用 DRIE 工艺制作，大小为 5020μm(*L*) ×104.6μm(*W*) ×38.6μm(*H*)。这两个通道有着互为倒数的深宽比：(*H/W*) 约 2.75 (MC-I)、约 0.37 (MC-II)。如果流体来自一个无穷大的储液器，那么这两个深宽比可看成是完全一样的。但由于上游储液器的平面几何构型，所以这两个深宽比必须分别对待。因此，深宽比与入口几何构型必须同时考虑。对两个微流道，测得八个不同的雷诺数：1，10，20，30，40，70，100 (MC-I)；5，10，17.5，24，35.7，48.4，62，76.2 (MC-II)。入口长度可以用如下方法得到：得到横向方向的速度分布关于轴向距离的函数与完全发展的横向方向速度分布函数的比较；还要得到中心线的速度函数与完全发展的中心线速度函数的比较。

10.2 微尺度流体力学中的光诊断测量学

光学诊断始于 20 世纪初期对可压缩流的纹影成像、阴影成像技术的发展，在实验流体力学领域已经起了非常巨大的作用。随着激光与高速、高分辨率的电子照相技术的发展，20 世纪的下半叶，光学诊断的应用得到了巨大的推动。开始于 20 世纪 90 年代并延续至今，许多光学诊断技术扩展到了微小尺度流体力学。这些技术可以分为逐点型和全平面型。逐点技术，即一个时间测量空间中的一个点（尽管在每个点常可以得到密集的时间序列）；全平面技术为同时测量许多个空间点。在上面的入口长度试验中，有利用全平面技术（μPIV）通过单次测量来获得入口区域的完整描述。

10.2.1 逐点法

自从 20 世纪 70 年代，激光多普勒测速仪（LDV）成为了流体力学中标准的光学测量手段。在双光束 LDV 系统中，两束相干激光被校准相交于空间某点，两束激光交点区就是测量区。在测量区，两束相干激光发生干涉，产生明暗交错的条纹。当示踪粒子经过这些条纹时，会产生反射脉冲并被光电倍增管检测，经过处理实现对速度的测量。根据传统的经验数据，标准 LDV 系统的测量区域的特征尺寸是在几毫米的量级上。Compton 与 Eaton (1996) 用短焦距器件得到了大小为 35μm ×66μm 的测量区域。Tieu 等人 (1995) 用超短焦距透镜制作了双光束固态 LDA 系统，达到了约为 5μm ×10μm 的测量区域。他们的微米级 LDV 系统曾被用来测量通过一段 175μm 厚的通道，得到了与预期的抛物形速度分布吻合较好的时均测量值，只是在距通道壁 18μm 内的偏差较大。微加工技术的进步将会促进新一代更完备的固态 LDV 系统的发展，并使其具有微米级的探测区域。这些系统在微流体系统的诊断与监测中可能会起到巨大的作用 [Gharib 等，2002]。同时要注意，探测区域的大小严重限制着它所包含的条文的数目，因此会限制速度测量的准确度。

为了测量包埋在高度散射介质的微尺度流体，而发展了光学多普勒成像（ODT）技术。在医学领域，能够测量表皮以下体内血液流动情况，使得临床医生能够确定烧伤的位置与深度 [Chen 等，1997]。ODT 通过弱相干迈克尔逊干涉仪结合了单光束多普勒测速与外差混频技术。探测区域的横向空间分辨率由衍射斑的尺寸决定。迈克尔逊干涉仪用来限制测量区域的纵向有效长度为激光的相干长度。Chen (1997) 开发出的 ODT 系统的横向与纵向空间分辨率分别为 5μm 与 15μm，并被用于测量流经直径为 580μm 管道的流体。

10.2.2 全场法

利用全场的速度实验测量技术得到的速度量为至少二元的分布在二维平面内的速度测量结果。这类的速度测量在微流体中是必须的，原因有如下几个：第一，全局的测量，例如测量沿一段通道的压降，能够通过说明通过一个微小通道的流体的压降大于或小于通过另一个大通道的流体的压降，来证明流体的物理特性依赖于长度尺度。然而全局的测量对于指出物理特性改变的精确原因没有太大帮助，例如大克努森数的气流不再存在无滑移边界的原因。与全场的测量技术所提供的图像类似，详细的流体图像对于说明微小尺度下流体行为的原因是不可或缺的。全场的速度测量技术对于混合、泵送、过滤——典型的微流体过程——这些复杂过程的简化也是十分有用的。几种普通宏观全场测量技术已经延伸到微观尺度，包括标量图像测速、分子标记测速和粒子图像测速。这些技术将会在本节简述，稍后在后面的章节将详细讨论。

标量图像测速（SIV）是一种通过记录被动标量图像，对被动标量应用输运方程最终得到速度矢量场的测定方法。Dahm 等（1992）首先在宏观尺度紊流射流的测量中完善了 SIV 系统。为了得到正确的速度测量结果，要求被动标量场中有足够的空间变量，并且有相对较大的施密特数。SIV 用分子示踪剂追踪流体，而 PIV 及 LDV 等技术是用离散微粒实现流追踪，前者在微尺度下的测量更具优势。例如示踪分子在 MEMS 器件最狭窄的通道也不会被阻挡；另外，PIV 技术中用到的流追踪离散微粒不仅会被水动力所驱动，也会被电泳过程中的电场力所驱动。同时，分子示踪剂的扩散系数的典型值要远大于离散微粒，这会显著降低测量技术的空间分辨率和速度分辨能力。

Paul 等（1998）分析流体运动时用到了一种新奇的染料，它平常没有荧光，但被合适波长的光照射后将会出现荧光。这类染料被称为笼锁染料，因为这些染料的结构不同于普通荧光材料，只有当光敏的化学键断裂后才会发出荧光。这种笼锁染料在微观 SIV 工艺规程中有所应用，如估计直径 75μm 的毛细管中压力驱动与电动驱动的流体的速度场。采用波长为 355nm、三倍频的 Nd：YAG 激光，使其照射范围为 20μm×500μm，解笼锁毛细管中厚度为 20μm 的横断面中的染料。在这种工艺中，连续波 Nd：YVO_4 激光经过光闸照亮待测区段，只有已解笼锁的染料才会被激光激发。激发的荧光染料通过一个 10 倍、$NA=0.3$ 的物镜经过两次时间确定的曝光成像到 CCD 上。速度场也就能够通过被动标量的运动推出。基于两次曝光之间荧光染料的位移和用于解笼锁的片光的厚度，我们估计这个实验的空间分辨率在 100μm×20μm×20μm 的量级。

分子标记测速（MTV）是另一种在流体研究领域中很有前景的技术。在这种技术中，流追踪的分子被光源激发后发出荧光或磷光。激发光通常采用嵌入流体的直线或网格形式。在很短的时间间隔前后对荧光网格线成两次像，通过荧光网格两次成像间的关联可以估计出流动的速度向量［Koochesfahani 等，1997］。MTV 与 SIV 由于都用分子实现流追踪，因此很多方面有着相同的优缺点。与 SIV 相比，MTV 推断速度的方式更多地和粒子图像测速类似——一个图案被嵌入流体，通过图案的演变推断速度场。MTV 在以下工作中得到了微观尺度上的实验支持：Maynes 与 Webb（2002）关于毛细管中液体流动的研究，Lempert 等（2001）关于超声速微喷管的研究。Maynes 与 Webb（2002）研究了流过一个直径为 705μm 的横截面的石英玻璃管的雷诺数为 600～5000 的甘油水溶液。他们指出所用技术的空间分辨

率：管直径方向为 10μm，轴方向为 40μm。这项工作的主要结论是：在他们所用的亚微米管中测得的速度与层流理论吻合得很好，并得到管中的流在雷诺数为 2100 时向湍流转变。Lempert 等（2001）使气态氮与丙酮的混合物流过一个 1mm 的直壁喷嘴，压力比从高度欠膨胀到恰好匹配变化。由于喷嘴并不透明，测量区域被局限于喷嘴外面的位置。用四倍频的 Nd：YAG（256nm）激光做激发源，一条直线被嵌入气体，其方向垂直于喷嘴的轴线。这条直线随时间的演变通过一个增强型 CCD 观察。研究者报告得到的速度大于 1 马赫（即 > 340.29m/s），精度为 ±8m/s，垂直于喷嘴轴线方向的空间分辨率为 10μm。

机器视觉界发展出一类测速算法——光流算法——来确定刚性物体的运动。假定在分子扩散效应可忽略、速度场足够光滑的前提下，这种技术可以推广到流体运动。由于速度场是通过图像场的时间与空间衍生物计算，因此图像场中的噪声对速度测量结果的准确性与可靠性有着很大影响。这种技术对速度场强加了光滑判据，会对数据进行有效的低通滤波破坏数据，也会降低速度测量的空间分辨率［Wildes 等，1997］。Amabile 等（1996）应用了光流算法，通过间接地对液体流中的直径为 1～20μm 的 X 射线散射的乳剂小滴成像，推算一个直径为 500～1000μm 的微型管内的速度场。高速 X 射线显微成像技术于 1997 年由 Leu 提出。这种技术用一个同步加速器产生高强度的 X 射线，一个磷屏幕用来收集被乳剂小滴散射的 X 射线，再用一个 CCD 对磷屏幕成像，从而可以检测散射 X 射线场的变化。X 射线成像技术的主要优点是：不需要接入光就可以获得流场的结构信息。Hitt 等（1996）对活体微脉管网络（直径约为 100μm）中的血液流动应用了光流算法。这种算法将原图像谱分解为空间频率离散的子图像，通过不同空间频率的联系来获得流场的信息。这种技术的优点是它不需要离散粒子图像来得到可靠的速度信息。Hitt 等（1995）利用一个 20 倍的亲水透镜获得了活体内流过微脉管网络的血细胞的图像，空间分辨率在各个方向都约为 20μm。

粒子图像测速（PIV）自从 20 世纪 80 年代中期就开始用于获得宏观流的空间分辨率较高的二维速度场。实质上，实验过程在概念上非常容易理解。通过植入微粒使流动可见，在两个不同时间为微粒照相。这些微粒被分为更小的区域，称为询问域，如图 10-1 所示。一个大小为 $p\times q$ 像素的询问域内的粒子组的运动通过一种称为互相关的统计学技术来算得。如果第一个图对应的灰度值数组称为 $f(i, j)$，第二个图对应数组为 $g(i, j)$，互相关数组由式（10-3）给出：

$$\phi(m,n) = \sum_{j=1}^{q} \sum_{i=1}^{p} f(i,j) \cdot g(i+m, j+n) \tag{10-3}$$

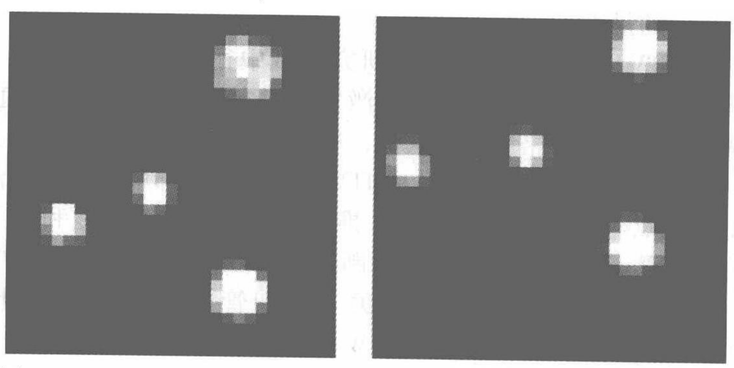


图 10-1　不同时间下同一个询问域的图像，注意粒子图像样式的改变

一套高质量 PIV 测量结果的互相关数组应该类似于图 10-2。峰值点的位置说明在两张图像间微粒已经移动的距离。通常利用选取了合适的模型的拟合曲线来获得位移结果，结果精度可以到 0.1 像素。

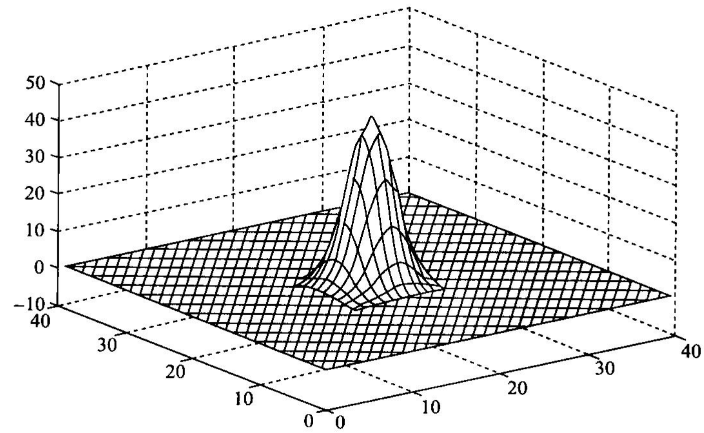


图 10-2　PIV 互相关数组的峰值

一份 Adrian（1996）所作的 PIV 参考书目列出了多于 1200 种的书目，描述了不同 PIV 技术以及这些技术所适于解决的问题。想要获得关于宏观尺度下众多技术问题的参考，推荐附录中列出的 Raffel 等的著作（1998）。这一节将提供关于 PIV 工作的基本原理的解释，然后集中研究 PIV 在小尺度下的不同之处。

Santiago 等（1998）演示了第一个 μPIV 系统——空间分辨率很小，但足以在微观系统中进行测量的 PIV 系统。他们的系统能够测量速度较慢的流动——速度在每秒几百微米的尺度——空间分辨率可以达到 6.9μm×6.9μm×1.5μm。该系统使用了一个荧光显微镜和一个增强型 CCD 来录制直径为 300nm 的用作流追踪的聚苯乙烯微粒。这些微粒被连续谱汞弧灯照亮。连续谱汞弧灯在以下情况中用到：要求低照度（如流体中含有活的生物种群时）；速度比较小，CCD 的电子快门能够捕捉到微粒运动。

Koutsiaris 等（1999）演示了一个适用于低速流体的系统，采用直径为 10μm 的玻璃球体作为追踪微粒，用一个低分辨率高速的视频系统（分辨率为 10.2μm）记录粒子图像。研究者测量了 236μm 的圆形玻璃毛细管内水的流动，并得到了在误差范围内与解析结果吻合的结论。

随后，μPIV 技术的应用开始逐步地向高速的流体发展。汞弧灯被一股新浪潮所替代——双头 Nd：YAG 激光，这种新技术能够以小于 1μs 的时间间隔取得图像，并对逐次得到的图像对作互相关分析。在宏观尺度下，这么短的步长时间都能够去分析超声速流动了。但是由于很高的放大倍率，这样的步长时间测得的最大速度是数米每秒级的。

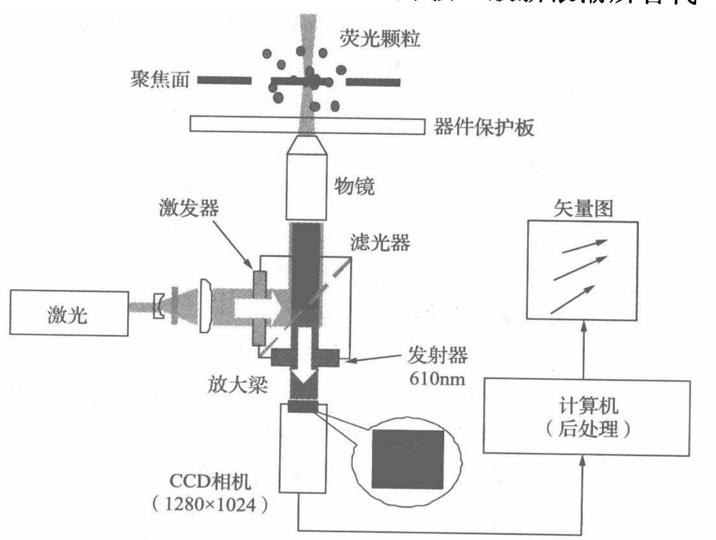


图 10-3　μPIV 系统的示意图。Nd：YAG 脉冲激光用来照亮荧光的流追踪微粒，冷却型 CCD 被用来录制粒子的图像

Meinhart 等（1999a）应用 μPIV 测量高为 30μm、宽为 300μm 的矩形通道中的流场。通道中流量为 50μL/h，等价为中心线速度为 10mm/s，已经比一年前的速度大了三个数量级。实验设备如图10-3 所示，通过一个 60 倍、$NA=1.4$

的亲油透镜反映流动情况。流追踪的微粒直径为200nm，比通道中最小的尺寸还要小150倍，由于足够小，因此能够完全跟随通道中的流动。随后在Meinhart和Zhang（2000）的工作中，对微加工生产的喷墨打印头中流动的研究得到了超高速μPIV的测量结果。在他们的研究中使用了稍小些的放大倍率，虽然会因此降低空间分辨率，但作出了速度高达8m/s的测量结果。

10.3 μPIV概况

10.3.1 μPIV的物理基础

三个基本问题将μPIV与传统的宏观PIV区别开来：示踪微粒的大小要比光源的波长小；由于微粒很小，需要考虑布朗效应；典型的照明光源不再是片光，而是被照亮的一部分流体。

10.3.1.1 示踪微粒比λ小

流追踪微粒必须要大到足以散射足够的光，使得它们的图像能被记录。在瑞利散射定律下，要求散射微粒的直径 d 远小于光的波长，$d \ll \lambda$，被微粒所散射的光的总量与 d^{-6} 成正比［Born与Wolf，1997］。由于流追踪微粒必须足够小，以使其不会影响流动的测量，所以它们通常在50～100nm的范围内。这样它们的直径是绿光波长（532nm）的1/10～1/5，已经接近瑞利散射的判据。这种情况给应用到图像记录的光学方法加上了巨大的限制，使得记录粒子图像变得十分艰难。

成像问题的一个解决之道是用荧光成像记录被荧光标记过的微粒发出的光，并利用光学滤波除去背景光。这种技术在对于液体中直径为200～300nm的荧光微粒的图像记录中，成功地得到了应用［Adrian，1996；Meinhart等人，1999a］。尽管荧光标记的微粒比较适用于液体流中的μPIV研究，但它们还不能应用于高速气流中。原因如下：首先，商业可行的荧光标记微粒只有在水溶液中可用；其次，很多荧光分子的发射衰变时间在几纳秒的量级上，这会造成高速流中粒子图像的脱位现象。目前，在μPIV中，如何用粒子标记气流仍然是个难题。

10.3.1.2 布朗运动的影响

当示踪微粒尺寸变得很小时，这些微粒与为数不少的流体分子的碰撞的集体效应变得不平衡，从某种程度上阻止了微粒跟随流动［Probstein，1994］。这种现象一般称为布朗运动，对μPIV有两点影响：一是产生流速度测量的错误；一是使流追踪微粒的位置有不确定性——尽管这个问题已可以通过用脉冲激光照明解决。为了估计布朗运动的影响，有必要先确定悬浮于流体中的微粒的运动特性。

10.3.1.2.1 流动/颗粒动力学

由于微小尺度下很大的面积体积比，与许多宏观流体力学实验完全不同，因此在微流体应用中并不考虑微粒的流体力学尺寸（基于对拖曳力的惯性比来量度微粒追踪流动的能力的物理量）。流体中局部速度的阶跃变化会引起微粒的速度改变，关于微粒的反应时间的一个简单模型（见图10-4）可以用来精确测量微粒的行为。根据恒定加速度情况下简单的一阶惯性响应（假设微粒服从Stokes流动），微粒的反应时间 τ_p 为：

$$\tau_p = \frac{d_p^2 \rho_p}{18\eta} \tag{10-4}$$

式中，d_p 与 ρ_p 分别是微粒的直径与密度，η 是流体的动力粘度。考虑典型的 μPIV 实验参数，使用直径为300nm 的聚苯乙烯微球追踪水流动，微粒的反应时间将为 10^{-9}s。这个反应时间已经比任何现实中液体流场或低速气流场的尺度都要小得多。

对于高速气流，在设计微流体测量系统时，需要特别考虑粒子的反应时间。例如在一个微喷嘴内利用粒子成像，微粒大小约为400nm，经过1mm 的距离流速，就能从入口处的声速增大到2 马赫，微粒与气流间的相对速度可以达到流速的5%（假设加速度恒定，温度恒为300K）。而流过正激波的粒子，反应情况更加显著地变差。气体微流道需要考虑的另一个问题是无滑移假设与连续假设不再成立。首先介绍克努森数 Kn_p，定义为平均自由程与微粒直径的比值。当微粒的克努森数接近或超过 1 时，以上两个假设不再成立。在滑移流区（$10^{-3}<Kn_p<0.1$），可以通过修正 Stokes 关系来量化微粒的运动［Beskok 等，1996］。Melling（1986）提出了一种修正方法，提出了式（10-5）所示的微粒反应时间：

$$\tau_p = (1+2.76Kn_p)\frac{d_p^2\rho_p}{18\eta} \tag{10-5}$$

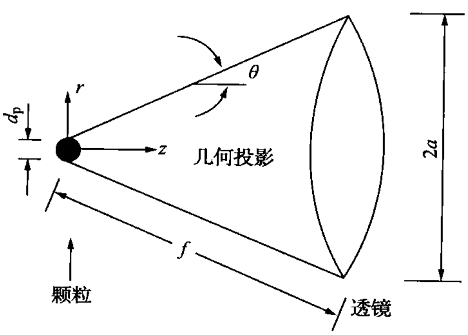


图 10-4　一个直径为 d_p 的微粒通过一个半径为 a 的光圈由一焦距为 f 的透镜成像的示意图（参见参考资料［Meihart 等，2000b］）。r 与 z 分别是极平面内极轴长度坐标和极平面外的高度坐标，以微粒的最初位置为圆点

10.3.1.2.2　速度误差

Santiago 等（1998）简略地考虑了布朗运动对 μPIV 测量精度的影响。Devasenathipathy 等（2003）作出了重要补充，并进一步考虑了布朗运动现象的影响。在远大于微粒惯性反应时间的时间间隔 Δt 中，布朗运动与微粒、流体密度等惯性参量无关，扩散距离平方的均值与 $D\Delta t$ 成正比，D 是微粒的扩散系数。无限介质中，服从 Stokes 定律的球形微粒，它的扩散系数 D 由 Einstein（1905）第一次给出：

$$D = \frac{\kappa T}{3\pi\eta d_p} \tag{10-6}$$

式中，d_p 是微粒的直径，κ 是波尔兹曼常数，T 是流体的热力学温度，η 是流体的动力粘度。

随机的布朗运动位移使得微粒的轨迹在流场的确定迹线附近摆动。假设流场在测量时间内稳定，并且局部速度梯度很小，那么用于成像的受布朗运动影响的微粒的运动可以看成是在一条经过微粒初始位置的流线附近的随机振动。一个理想的不受布朗运动影响的微粒沿着一条确定流线运动，经过一段时间 Δt，x 轴与 y 轴的位移分别为：

$$\Delta x = u\Delta t \tag{10-7a}$$

$$\Delta y = v\Delta t \tag{10-7b}$$

式中，u 和 v 分别是流体的局部速度在 x 轴与 y 轴上的分量。由于微粒的运动要受到布朗运动的影响，在由 x、y 分量组成的测量平面中用相对误差 ε_x、ε_y 来表示由于布朗运动产生的误差。它们的计算式如下：

$$\varepsilon_x = \frac{\sigma_x}{\Delta x} = \frac{1}{u}\sqrt{\frac{2D}{\Delta t}} \tag{10-8a}$$

$$\varepsilon_y = \frac{\sigma_y}{\Delta y} = \frac{1}{v}\sqrt{\frac{2D}{\Delta t}} \tag{10-8b}$$

以上布朗误差对测量时间间隔 Δt 的限制更小，这是因为在很短时间间隔内，测量结果主要受不相关的布朗运动控制。这两个量描述了布朗运动的相对大小，在本文中称为布朗强度。由估算误差的式（10-8a）和式（10-8b）可以看出，随着测量时间的增加，相对布朗强度误差会减小。更大的时间间隔使得流的位移与 Δt 成比例增大，然而布朗粒子位移的均方根值与 $\Delta t^{1/2}$ 成正比。实践中，当流场中的流动速度小于 1mm/s、示踪粒子为 50～500nm 时，对布朗运动的考虑就十分重要。当流的速度为 0.5mm/s、示踪粒子为 500nm、布朗运动引起误差为 20% 时，时间间隔的最小值大约为 100μs。在一个探测点多放置几个粒子求其平均，或者多次实验求平均，都可以减少以上误差［Bendat 和 Piersol，1986］。

式（10-8）证明对于较快的流动，布朗运动的影响相对较小。但是在一次确定的测量中，u 增加时 Δt 一般要减小。式（10-8a）和式（10-8b）也说明当除了 Δt 外的所有条件都已确定时，增加 Δt 会减小布朗运动引起的相对误差。不幸的是，由于 PIV 测量基于对速度的一阶近似，较大的 Δt 会降低结果的精度。采用二阶精确技术就可以增大 Δt 而不会影响精度［Wereley 与 Meinhart，2001a］。

10.3.1.3　流的体照

由于缺少光接入的方法以及形成片光的光学器件有很强的衍射，μPIV 与宏观 PIV 的另一个重要区别是，微流体的照明很少使用片光。因此，流体必须用体照明，于是要使示踪粒子可见就有两种选择——光学系统的焦深大于或小于待测流的深度。在众多 μPIV 实现方式中，这两种技术都得到了使用。Cummings（2001）使用了大焦深成像系统探索电场驱动流与压力驱动流。大焦深光学系统的优点是所有光学系统视场内可见的粒子都能很好地聚焦；缺点是所有的深度信息都被丢弃，最终的速度场是深度平均后的结果。Cummings（2001）用高级处理技术研究了这个问题，该技术这里不再详述。

成像系统的另一种选择是焦深小于流的区域。这时光学系统会对在成像系统焦深范围内的粒子聚焦，剩下的粒子则没有聚焦，会提高背景噪声。由于光学系统被用于确定测量区域的深度，因此确定焦深——用景深 δzm 更合适——的精确值很重要。Meinhart 等（2000b）从微粒成像的原理出发详细地考虑了这个问题。

10.3.1.3.1　景深

Inoué & Spring（1997）给出了标准显微镜物镜的景深：

$$\delta_Z = \frac{n\lambda_0}{NA^2} + \frac{ne}{NAgM} \tag{10-9}$$

式中，n 是物镜与微流体器件间的流体的折射率；λ_0 是被光学系统成像的光在真空中的波

长；NA 是物镜的数值孔径；M 是整个系统的总放大倍率；e 是显微镜的像面上能被分辨的最小距离（对于 CCD 传感器来说，e 是像素间的距离）。式（10-9）综合了衍射（右边数第一项）和几何效应（右边数第二项）对景深的影响。

衍射引起的景深的截止长度，即式（10-9）的右边第一项，通常取为三维点扩散函数前两个极小值（衍射变量 $u=\pm\pi$）所对应点的出平面距离的 1/4。做替换 $NA=n\sin\theta=na/f$，$\lambda_0=n\lambda$，就产生了式（10-9）的右边第一项。

如果用 CCD 传感器记录粒子图像，式（10-9）中的几何项也可以推出：将 CCD 数组投影到流场，然后考虑出平面距离，当点源的几何投影占用一个像素以上之前，CCD 传感器可以去掉。这种做法的成立条件是光收集的角度很小，满足 $\tan\theta\approx\sin\theta=NA/n$。

10.3.1.3.2　平面内空间分辨率限制

μPIV 的全部目的是获得微流体器件的可靠二维速度场，并要求结果具有高精度和高空间分辨率。在这一节，我们将讨论达到这两个目标的理论要求，指出速度精度与空间分辨率间的相对折中。

PIV 的最普遍的模式是记录播种到运动流体的跟随流体的局部运动的流追踪粒子的连续两张图像。这两张粒子图像间的时间差已知为 Δt。通常这两个粒子的图像场被分割为一致的询问域，通过相关交叉关系确定粒子最可能的局部位移。

要达到高的空间分辨率，应该使流追踪的粒子有足够小的直径 d_p，这样才可以使粒子完全跟随微流体器件内的流动。对粒子的成像要使用高分辨率的光学器件，并要有足够大的放大倍率，使得辨认粒子时，粒子的直径长度要占 3～4 像素。Adrian（1991）指出，通过一个圆孔成像的点光源的由衍射限制的最小尺寸 d_s 为：

$$d_s=2.44(M+1)f^{\#}\lambda \tag{10-10}$$

式中，M 是放大倍率，$f^{\#}$是透镜的 f 数，λ 是光的波长。对于无穷远校准的显微镜物镜，$f^{\#}\approx 1/2\ [(n/NA)\ 2-1]^{1/2}$。数值孔径 NA 定义为 $NA=n\sin\theta$，n 为记录媒介的折射率，θ 为孔径角的一半。真实记录的粒子图像可以估计为点扩散函数与几何图像的卷积。将两幅图像都近似为高斯函数，可以写出有效成像直径 d_e 为（Adrian 与 Yao，1985）：

$$d_e=[d_s^2+M^2d_p^2]^{\frac{1}{2}} \tag{10-11}$$

粒子成像的有效直径是 μPIV 可以达到的最大空间分辨率的限度。假设 CCD 数组能够充分分辨粒子图像，那么相关峰的位置可以精确到粒子图像直径的 1/10（Prasad 等，1993）。因此，对应成像透镜 $NA=1.4$、粒子直径 $d_p=0.2\mu m$ 的相关峰的误差为：$\delta x\approx d_e/10M=35nm$。表 10-1 给出了通过一个圆形孔径成像，然后投影回流体的有效粒子直径 d_e/M。

表 10-1　投影回流体时的反应颗粒图像的有效直径 d_e/M（μm）

（来源：[Wereley, S. T., Meinhart, C. D. 2003]）

颗粒尺寸 d_p	显微镜物镜特性				
	$M=60$ $NA=1.4$	$M=40$ $NA=0.75$	$M=40$ $NA=0.6$	$M=20$ $NA=0.5$	$M=10$ $NA=0.25$
0.01μm	0.29	0.62	0.93	1.24	2.91
0.10μm	0.30	0.63	0.94	1.25	2.91

（续）

颗粒尺寸 d_p	显微镜物镜特性				
	$M=60$ $NA=1.4$	$M=40$ $NA=0.75$	$M=40$ $NA=0.6$	$M=20$ $NA=0.5$	$M=10$ $NA=0.25$
0.20μm	0.35	0.65	0.95	1.26	2.92
0.30μm	0.42	0.69	0.98	1.28	2.93
0.50μm	0.58	0.79	1.06	1.34	2.95
0.70μm	0.76	0.93	1.17	1.43	2.99
1.00μm	1.04	1.18	1.37	1.59	3.08
3.00μm	3.01	3.06	3.14	3.25	4.18

10.3.1.3.3 离面的空间分辨率

在 PIV 中，用片光去照明流追踪的粒子是很常见的做法。原则上，片光只照明记录透镜的景深范围内的粒子。这种方法可以提供相当高质量的聚焦粒子图像和较小的失焦粒子背景噪声。速度测量的出平面空间分辨率定义为照明片光的厚度。

由于 μPIV 中相关的特征长度都很小，形成几微米厚的片光十分困难，几乎不可能，要将片光与显微镜的物镜的物平面对齐更是困难。因此，μPIV 中通常用体光照明待测部分，依靠透镜的景深来决定测量平面的离面厚度。

体照明中的粒子图像有效直径可以按式（10-12）求出。借用 Olsen 与 Adrian（2000a）的分析，取 $f^{\#}\approx 1/2\ [(n/NA)^2-1]^{1/2}$，结合式（10-10）与式（10-11），再加上说明略微失焦的粒子的几何扩散的一项，从物平面位移为 z 的粒子的图像有效直径可以近似表示为：

$$d_e=\left[M^2d_p^2+1.49\ (M+1)^2\lambda^2\left[\left(\frac{n}{NA}\right)^2-1\right]+\frac{M^2D_a^2z^2}{(s_0+z)^2}\right]^{\frac{1}{2}} \tag{10-12}$$

式中，s_0是物距，D_a是记录透镜孔径。

出平面的空间分辨率可以通过作用距离的形式确定。当粒子完全失焦，它对粒子图像相关函数的信号峰值的影响就无关紧要，因此作用距离 z_{corr}定义为到粒子完全失焦的物平面的轴向距离。按照 Olsen 与 Adrian（2000a）的分析，作用距离的表达式可以推导为：

$$z_{corr}=\left[\left(\frac{1-\sqrt{\varepsilon}}{\sqrt{\varepsilon}}\right)\left[\frac{d_p^2\left(\frac{n}{NA}\right)^2-1}{4}+\frac{1.49\ (M+1)^2\lambda^2\left[\left(\frac{n}{NA}\right)^2-1\right]^2}{4M^2}\right]\right]^{\frac{1}{2}} \tag{10-13}$$

作用距离 z_{corr}强烈依赖数值孔径 NA 以及粒子直径 d_p，而放大倍率 M 对作用距离的影响较小。变量 ε 代表距离物面有位移 z 的粒子相对于物面上的粒子的相对贡献。表 10-2 给出了对于多种显微镜物镜和粒子大小的测量平面的厚度 $2z_{corr}$。在表 10-2 所列的参数中，当透镜的 $NA=1.4$，$M=60$，粒子大小 $d_p<0.1\mu m$ 时，离面分辨率取最大值，$2z_{corr}=0.36\mu m$。在这些计算中，要特别注意当粒子悬浮于水等折射率小于浸入油的流体中时，油浸透镜的有效数值孔径会减小。

表 10-2 测试平面的厚度（来源：[Wereley，S. T.，Meinhart，C. D. 2003]）

	显微镜物镜特性				
颗粒尺寸 d_p	$M=60$ $NA=1.4$	$M=40$ $NA=0.75$	$M=40$ $NA=0.6$	$M=20$ $NA=0.5$	$M=10$ $NA=0.25$
0.01μm	0.36	1.6	3.7	6.5	34
0.10μm	0.38	1.6	3.8	6.5	34
0.20μm	0.43	1.7	3.8	6.5	34
0.30μm	0.52	1.8	3.9	6.6	34
0.50μm	0.72	2.1	4.2	7.0	34
0.70μm	0.94	2.5	4.7	7.4	35
1.00μm	1.3	3.1	5.5	8.3	36
3.00μm	3.7	8.1	13	17	49

10.3.1.3.4 粒子能见度

获得高度可靠的速度数据的能力很大程度上取决于记录的粒子图像的质量。通常在宏观 PIV 实验中，用片光来照亮记录透镜的景深以内的粒子。这种方法能够将失焦粒子发光造成的背景噪声最小化。然而在 μPIV 中，特征长度很小，光接入不理想，这些因素都使体照明变得必要。

必须要设计 μPIV 技术的实验，才能观察聚焦了的粒子的图像，尽管会有失焦的粒子以及测试段表面产生的背景光。测试段表面产生的背景光可以通过荧光技术滤掉弹性散射的光 [Santiago 等，1998]。

失焦粒子产生的背景光不容易去掉，但可以选择适当实验参数尽量减小背景光，直到可以接受。Olsen 和 Adran（2000a）提出了一个理论来估计粒子最大能见度。这里的粒子能见度定义为一个聚焦的粒子图像的强度与失焦粒子产生的背景光的平均强度的比值。

假设光都从粒子均匀发出，一个粒子发出的光到达像面的部分可以写成：

$$J(z)=\frac{J_p D_a^2}{16\ (s_o+z)^2} \tag{10-14}$$

式中，J_p 为一个粒子发出的总的光通量。对聚焦的粒子的图像强度进行高斯近似，可得，

$$I(r)=I_o\exp\left(\frac{-4\beta^2 r^2}{d_e^2}\right) \tag{10-15}$$

其中未指明的参量 β 用来决定说明粒子图像边界的截止水平。用高斯分布近似 Airy 分布，两个轴对称函数的面积将相等，Airy 分布中第一个取 0 的点对应着 $I/I_o=\exp\ (-\beta^2=-3.67)$ [Adrian 和 Yao，1985]。因为到达像面的总的光通量为 $J=\int\ I\ (r)\ dA$，式（10-14）和式（10-15）可以合并，得到式（10-16）[Olsen 和 Adrian，2000a]，

$$I(r,z)=\frac{J_p D_a^2\beta^2}{4\pi d_e^2(s_o+z)}\exp\left(\frac{-4\beta^2 r^2}{d_e^2}\right) \tag{10-16}$$

理想化地看，到物平面的距离 $|z|>\delta/2$ 的粒子可看作是失焦的，对背景光强度的贡献都相同；到物平面的距离 $|z|<\delta/2$ 的粒子可看作完全聚焦。背景光的总光通量 J_B 可以近似表示为：

$$J_B = A_V C\left\{\int_{-a}^{-\delta/2} J(z)\,dz + \int_{\delta/2}^{L-a} J(z)\,dz\right\} \tag{10-17}$$

其中，C 是单位体积流体中的粒子数目，L 是被测器件的深度，A_V 是在视场内的平均横截面积。

联立式（10-14）和式（10-17），修正放大倍数的影响，假设 $s_o \gg \delta/2$，背景光的强度则可用式（10-18）表示［Olsen 和 Adrian，2000a］，

$$I_B = \frac{CJ_p LD_a^2}{16M^2(s_o - a)(s_o - a + L)} \tag{10-18}$$

根据 Olsen 和 Adrian（2000a）的工作，聚焦的粒子的能见度 V 可以通过联立式（10-12）和式（10-16），再除以式（10-18），代入 $r=0$ 和 $z=0$ 得出

$$V = \frac{I(0,0)}{I_B} = \frac{4M^2\beta^2(s_o - a)(s_o - a + L)}{\pi CLs_o^2(M^2 d_p^2 + 1.49\,(M+1)^2\lambda^2[(n/NA)^2 - 1])} \tag{10-19}$$

对于一套给定的记录光学器件，要增加粒子的能见度可以通过减小粒子浓度 C，或减小测试段的厚度 L。对于确定的粒子浓度，能见度的增加可以通过减小粒子直径或增加记录透镜的数值孔径。只有放大倍率和物距 s_o对于能见度的影响较小。

溶液中有确定的粒子能见度的粒子体积分数 V_{fr}，可以通过重新整理式（10-19）并乘以一个球形粒子占的体积得到：

$$V_{fr} = \frac{2d_p^3 M^2\beta^2\ (s_o - a)\ (s_o - a + L)}{3VLs_o^2\ (M^2 d_p^2 + 1.49\ (M+1)^2\lambda^2[(n/NA)^2 - 1]} \times 100\% \tag{10-20}$$

要得到比较高质量的粒子图像场要求能见度 V 要达到大约 1.5 。作为例子，假设我们想要测量特征长度 $L = 100\mu m$ 的微流体器件的中心线的流动，即对应 $a = L/2$ 。为流体播种也很重要，要保证粒子的体积分数保持低于一个适当的水平。这样保证加载到流体的粒子不是过大。表 10-3 列出了聚焦粒子能见度保持在 $V = 1.5$，不同的实验参数下的流体中能达到的最大的粒子体积分数。这里的物距 s_o 是通过将透镜的工作距离与盖玻片设计厚度相加来估计的。

表 10-3　粒子的最大体积分数 V_{fr}，粒子位于 $L = 100\mu m$ 的器件的中心，聚焦成像时的能见度保持在 $V = 1.5$。（参见［Wereley, S. T.，和 Meinhart, C. D. 2003］）

	显微镜物镜特性				
颗粒尺寸 d_p	$M = 60$ $NA = 1.4$ $s_o = 0.38$mm	$M = 40$ $NA = 0.75$ $s_o = 0.89$mm	$M = 40$ $NA = 0.6$ $s_o = 3$mm	$M = 20$ $NA = 0.5$ $s_o = 7$mm	$M = 10$ $NA = 0.25$ $s_o = 10.5$mm
0.01μm	2.0×10^{-5}	4.3×10^{-6}	1.9×10^{-6}	1.1×10^{-6}	1.9×10^{-7}
0.10μm	1.7×10^{-2}	4.2×10^{-3}	1.9×10^{-3}	1.1×10^{-3}	1.9×10^{-4}
0.20μm	1.1×10^{-1}	3.1×10^{-2}	1.4×10^{-2}	8.2×10^{-3}	1.5×10^{-3}
0.30μm	2.5×10^{-1}	9.3×10^{-2}	4.6×10^{-2}	2.7×10^{-2}	5.1×10^{-3}
0.50μm	6.0×10^{-1}	3.2×10^{-1}	1.8×10^{-1}	1.1×10^{-1}	2.3×10^{-2}
0.70μm	9.6×10^{-1}	6.4×10^{-1}	4.1×10^{-1}	2.8×10^{-1}	6.2×10^{-2}
1.00μm	1.5	1.2	8.7×10^{-1}	6.4×10^{-1}	1.7×10^{-1}
3.00μm	4.8	4.7	4.5	4.2	2.5

Meinhart 等（2000b）通过一系列使用已知粒子浓度和流深度的实验说明了信噪比与空间分辨率间的对立关系。信噪比是通过分别取处于四个不同粒子浓度和四个不同器件深度的粒子图像场估算得到的。粒子溶液是将去离子水中的直径 $d_p=200\text{nm}$ 的聚苯乙烯微粒稀释得到的。检测段是用两个夹在玻璃制显微镜载玻片和盖玻片间的已知厚度的测隙规形成的。在其中一个测隙规附近记录粒子图像，由于表面张力或盖玻片偏差会引起测试段厚度的变化，这样做可以将测试段厚度变化造成的误差最小化。使用的物镜为 $M=60$ 倍，$NA=1.4$ 的油浸透镜。μPIV 系统的其他部分在前面都已经有所介绍。

Meinhart 等（2000b）将图像的信噪比定义为一个任意的聚焦粒子成像的亮度峰值与背景平均强度的比值。最大的空间分辨率为平均能容纳三个粒子图像的最小方形询问域，它与每张 PIV 图像中的粒子图像的数密度直接相关。

表 10-4 背景噪声对图像质量的影响（即信噪比）［Meinhart 等，1996b］

	颗粒浓度（按体积计算）			
深度/μm	0.01%	0.02%	0.04%	0.08%
25	2.2	2.1	2.0	1.9
50	1.9	1.7	1.4	1.2
125	1.5	1.4	1.2	1.1
170	1.3	1.2	1.1	1.0

表 10-4 所示为测量得到的信噪比。正像预期的，结果表明对于确定的粒子浓度，在深度越小的器件中对流动成像，能达到的信噪比越大。出现这种情况是因为减小了测试段的深度，失焦粒子的数目也减少，同时聚焦的粒子数目不变。通常来说，测试段深度较小时可以使用更大的粒子浓度，从而可以用更小的询问域来分析这些粒子图像。因此，种粒子的浓度必须小心选择，才能在保证足够图像质量的情况下达到要求的空间分辨率。

10.3.2 对 μPIV 记录数据的特殊处理方法

当使用传统的基于相关算法或图像模式追踪算法来计算 PIV 的数字记录结果时，为了保证结果的可靠和精确，要求询问域或追踪的图像模式中有足够多的粒子图像。但是，在很多情况下，尤其是在 μPIV 测量中，PIV 记录数据没有足够高的粒子图像密度。这些 PIV 记录称为低像密度（LID）记录，通常用颗粒追踪算法来计算。当使用颗粒追踪算法时，速度向量是通过一个粒子推算的，因此这种技术的可靠性与精确度都有限。另外，从随机分布的颗粒追踪结果中得到所需规则栅点上的速度向量，通常采用插值法，这使得最终结果的不确定性更大。幸运的是，对于 μPIV 记录有一种特殊的处理方法，可以避免低像密度所带来的误差［Wereley 等，2002b］。这一节将介绍两种方法来改进 μPIV 的精度：改进计算算法和使用一种数字图像处理技术（见图 10-5）。

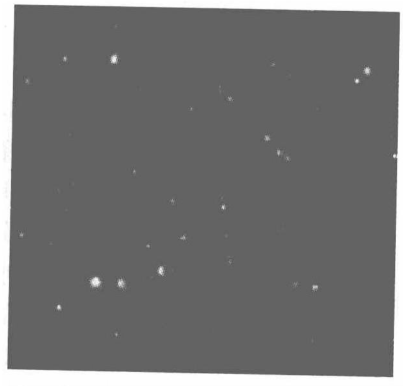


图 10-5 一组 LID－PIV 记录。图像尺寸：256×256 像素［Wereley 等，2002b］版权 AIAA，2002

10.3.2.1 集相关方法

对于基于相关的 PIV 求值算法，在某个询问点的相关函数一般表示为：

$$\Phi_k(m,n) = \sum_{j=1}^{q}\sum_{i=1}^{p} f_k(i,j)\cdot g_k(i+m,j+n) \tag{10-21}$$

其中，f_k（i，j）与 g_k（i，j）分别是在某个大小为 $p\times q$ 像素的询问点第 k 次得到的记录对中第一次和第二次曝光得到的灰度值分布。在一个询问点（或窗）中依次曝光得到的 PIV 图像对的相关函数在粒子图像位移的位置有一个峰，并且应该是所有 Φ_k 的峰值中最大的。其他子峰，一般是噪声或粒子图像失配造成的，而且通常明显低于主峰（即粒子图像位移的峰）。但是当查询窗中没有足够的粒子图像或者噪声水平太高时，主峰会相对降低设置（低于某些子峰），从而产生一个错误的速度向量。在测量稳定层流的 μPIV 系统中，速度场与测量时间无关。这意味着对不同时间取得的 PIV 记录，Φ_k（m，n）的主峰一直在同一个位置，然而子峰在不同的记录对中显示出随机的强度和位置。因此，当对许多的 PIV 记录对（N）取平均时，主峰在每个相关函数中都保持在同一个位置，但是随机噪声峰取平均值后为 0。给出的平均（或集合）相关函数为：

$$\Phi_{\text{ens}}(m,n) = \frac{1}{N}\sum_{k=1}^{N}\Phi_k(m,n) \tag{10-22}$$

集相关方法要求流是稳定的。对相关函数求平均的思想也可用于其他求值算法，如相关跟踪和 MQD 方法。这种方法首先由 Meinhart 等（1999b）提出并证明。

图 10-6 给出了用 101 个 LID-PIV 记录对（Φ_{ens}）演示的集相关函数技术，作为对比给出了一个记录对的相关函数（Φ_k）。这些 PIV 记录对选自一个用于生物种类阻抗谱研究的微流体生物芯片中流动的测量结果 [Gomez 等，2001]。在图 10-6a 中用传统的求值函数时，主峰不能轻易地与周围的子峰区分开来，因此计算结果既不可靠也不精确。但是图 10-6b 中的集相关函数在粒子图像的位移位置显示出了一个明显的峰，子峰几乎为零。

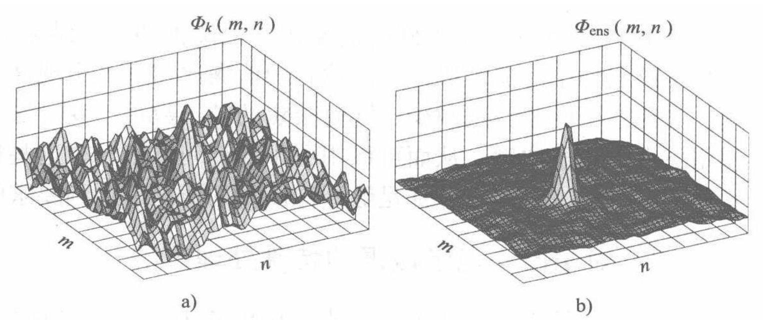


图 10-6 集相关的作用

a）对某一对 PIV 记录对用传统相关方法得到的结果 b）101 对 PIV 记录对应用集相关的结果 [Wereley 等，2002b]（版权 AIAA，2002）

图 10-7 为对微流体生物芯片中流动的 PIV 测量，显示了集相关技术对求得速度场的影响。所有由于低像密度和强背景噪声造成的明显计算错误（见图 10-7a）通过基于 101 个 PIV 记录对的集相关方法都得到了避免（见图 10-7b）。一个需要注意的地方是，图 10-7a 中的错误向量都位于流场范围的左下角，所以去除错误向量并用插值替换的结果与器件中的真实速度场不一定一致。另外，如果造成图像左下角信号较低的原因是系统性的（即有更大的背景噪声），那么即使用大量图像也不会得到更好的结果，因为错误的向量都在相同的位置上。

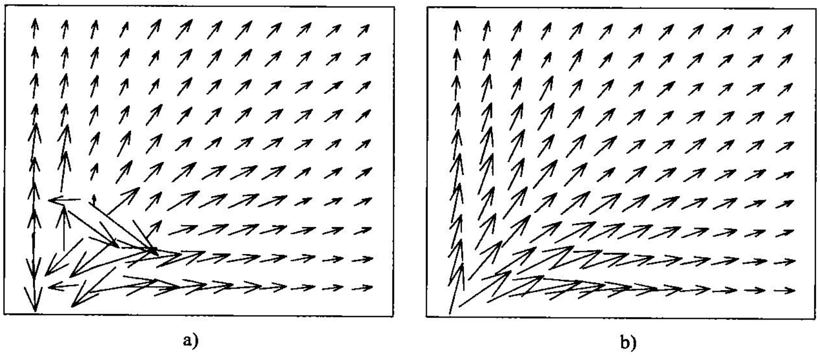


图 10-7 对比单一 PIV 数据对的求值函数
a) 与 101 个求值函数的平均值 b) [Wereley 等, 2002b] (版权 AIAA, 2002)

10.3.2.2 消除背景噪声

当使用集相关技术，通常要获取大量的 μPIV 记录对，以便能够从 μPIV 记录对中消除背景噪声。从大量的 PIV 记录得到背景图像的一种可能性是对这些记录求平均 [Gui 等, 1997]。因为粒子是随机分布的，而且会快速地穿过相机的视野，将记录平均后将会使粒子图像消失。然而，背景的图像（包括边界、玻片上的污染物和壁上吸附的粒子）经过平均后保持着同样的亮度分布，因为它不移动也不变化。另一种方法是在每一个像素位置上建立一个 PIV 记录集的最小值，因为在接连记录的图像中每一个像素上的最小灰度值可以反映背景的亮度 [Cowen 与 Monismith, 1997]。背景噪声可以通过减去从 PIV 记录得到的背景图像而成功消除。

用在一个微流道中的流体测得的数据来说明这个观点。询问域的大小为 64 ×64 像素，总的数据样本数为 100 对。平均粒子图像位移大约为从左到右的 12.5 像素。在图像的一个特定的询问域，询问域左边某个区域的粒子图像看起来比其以外的区域更深。这种情况可能是由于微流道的玻璃盖上的不平整所致。

图 10-8a 给出了 100 个图像样本对的没有消除背景的集相关函数，在零位移附近有一个主峰，这是因为微粒并不移动。当利用最小灰度值方法建立背景图像并从图像样本对中减去时，不平整的影响被消除了，所以粒子图像位移的峰值在图 10-8b 的求值函数中清楚地表现出来。

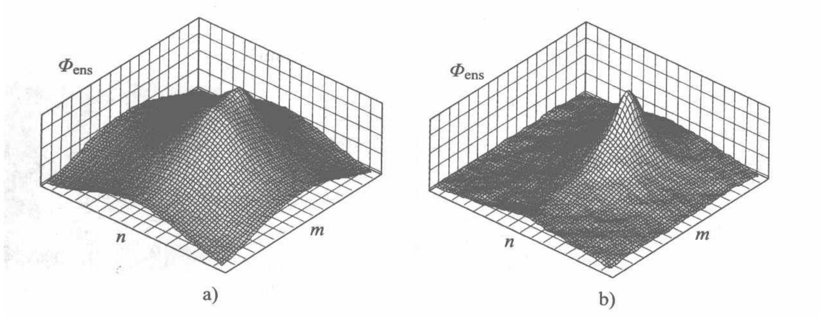


图 10-8 100 个图像样本对的集相关函数
a) 未经过背景消除 b) 经过背景消除 [Wereley 等, 2002b] (版权 AIAA, 2002)

10.4 微流道中流的入口长度测量

μPIV 技术比较适用于入口长度测量。它高空间分辨率的测量有能力对速度场从上游储液器到微流道的完全发展区域的发展过程进行完全的研究。此外，这种技术具有较大的测量范围，不改变试验设置就既可以测量低速流又可以测量高速流（即有小的和大的雷诺数的流）。

10.4.1 微流道的制作

MC-I 由透明的丙烯酸酯制造。图 10-9a 所示为制作流程。微流道的凹槽以及盖板的制作使用传统的加工方法——精确切割技术。1.6mm 厚的盖板与一个 10.4μm 厚的压敏粘合层层合（AdhesiveResearch, Inc.），粘合层的透光率大于 95%。这块盖板被粘合在凹槽的上部。更进一步，粘合后的器件用外部的夹钳压合，以确保通道是防漏的。图 10-9b 所示为完成的通道结构。微流道的两端都建造了深的储液器或气腔，以保证流的均匀分布。通过光学测量得到微流道的尺寸为(252 ±7)μm 和(694 ±7)μm。

MC-II 的制作流程如图 10-10 所示。首先，525μm 厚的 p 型 4in 硅片进行热氧化，两面

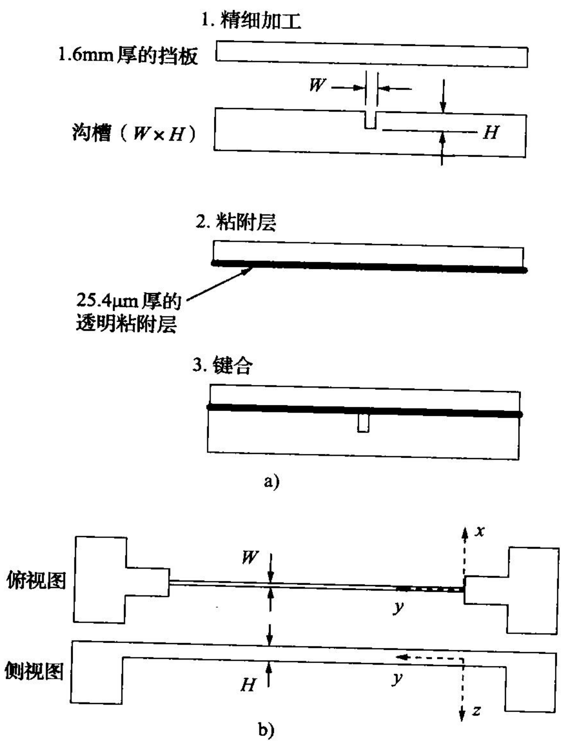


图 10-9 MC-I 的制作流程及几何视图
a）制作流程 b）几何视图

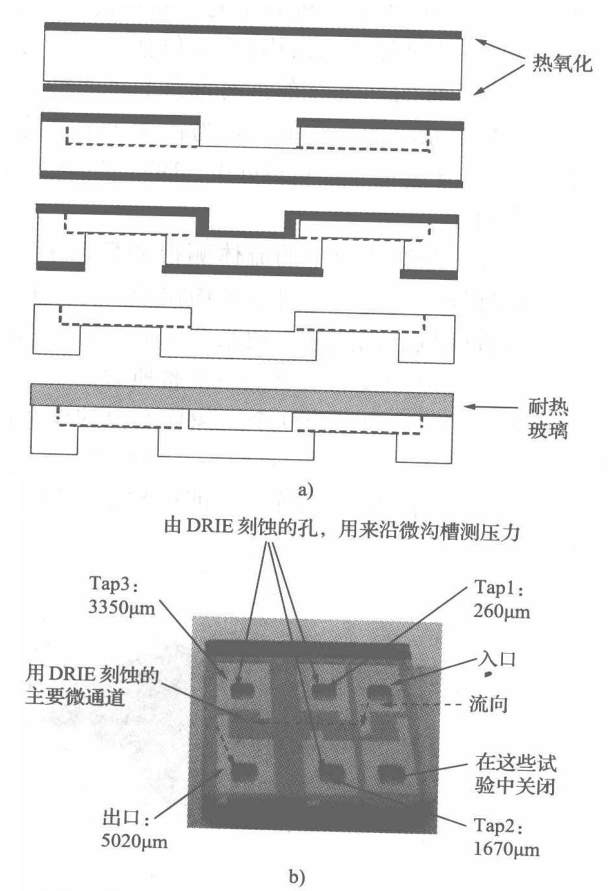


图 10-10
a）制作流程简图 b）MC-II 的照片

都被氧化了0.6μm。硅片正面的微流道和测压孔通过光刻定义，然后用深反应粒子刻蚀（DRIE）形成微流道和测压孔的图形。再次氧化硅片，使用AZ4620对背面进行光刻。AZ4620是一层很厚的光刻胶，用来在DRIE过程中作为遮蔽层。再一次用DRIE把储液器的底部刻穿，从而储液器与芯片的背面相连，通过环氧树脂粘合的管子可以泵入、排掉流体，也可以测量压强。去除剩余的光刻胶和氧化物后，在350℃和1000V条件下与1mm厚的Pyrex7740玻璃晶片进行静电键合。最后切割键合后的晶片形成单个的芯片（见图10-10a）。

微流道芯片（$8.1\times8.1\text{mm}^2$）由主体微流道、入口、出口储液器和五个用于测量沿着主体微流道的压强的储液器。几条短且细的通道将主体微流道与三个蓄压器连接（见图10-10b）。五个蓄压器分别位于距离入口0μm（入口）、260μm、1670μm、3350μm、5020μm（出口）。在目前的研究中，这段5020μm的通道已经被测试，器件的横截面为104.6μm（W）×38.6μm（H）。

10.4.2　显微粒子图像测速系统（μPIV系统）

图10-3所示为测量使用的μPIV系统的示意图［Santiago等，1998；Wereley等，1998］。使用双头、二倍频的Nd：YAG激光（New Wave Inc.）作为光源。波长和脉宽分别为532nm和3～5nm。激光束通过位于激光孔径与显微镜出瞳面间的扩束器组件，瞄准射向倒置的荧光显微镜（Nikon，TE3200）。扩束器组件需要小心设计以使其与最终水银灯的特性相似。一个正透镜和一个负透镜按照伽利略望远镜中的排列来扩束，两块透镜间有一个5°漫射器，用来打乱激光束的准直，以保护光学器件不被激光的焦点损坏。激光束通过一个荧光滤波箱和物镜照向微器件中的流场。物镜下面的滤波箱是激发器、发射器、二向色镜的组合。由于二向色镜只能透过波长大于585nm的光，光束被转向物镜。从物镜射出的光束照亮了很大体积的微流道中已经播种了悬浮种粒子的流体。

为流体播种时，使用了荧光粒子（Duke Scientific Co.）。MC-I与MC-II分别使用了直径为1 μm和0.69 μm的聚苯乙烯微粒。荧光粒子吸收了照明的激光束（λ 约为532 nm），发射出波长更大的光（λ 约为610 nm）。从测量区域得到的信号包括聚焦粒子与失焦粒子发出的光，以及背景的反射光。背景的反射光可以被发射极滤光片和二向色镜去除，失焦的粒子和聚焦的粒子的图像都被投射到内线转移的CCD上。经过一个确定的延迟 Δt，再经过完全相同的过程得到第二幅粒子图像，用来作基于互相关的分析。MC-I与MC-II使用了不同的CCD。MC-I使用了La Vision公司的Flow Master 3s，分辨率为1280×1024（像素），使用一个20倍的物镜（Nikon，Plan Fluor，0.45NA），视野达到428.8 ×343.0μm²；MC-II使用了La Vision公司的Imager Housense，分辨率为1376×1040（像素），使用一个40倍的物镜（Nikon，Plan Fluor，0.60 NA），得到了221.9×167.7μm²的视野。

μPIV中必须小心考虑使用粒子的浓度，因为背景噪声随着粒子浓度的增加而增大，然而粒子图像强度值不变［Meinhart等，1999b］。由于MC-I深度很大（694 μm），所以失焦粒子与聚焦粒子的数目比也很大。通过平衡有效测量率与平面粒子的背景噪声，粒子的浓度优化为0.038%（体积分数）。MC-II使用的荧光粒子浓度为0.057%（体积分数）。

10.4.3　试验流程

流体通过微量注射泵（Harvard Apparatus，22）注入微流道的入口。由于微量注射泵用

到了涡轮和步进电动机，在低速时它的驱动不是连续的。同时，当流量较小时，活塞和注射器壁的摩擦很大。对于不同雷诺数，速度波动在横向和轴向分别为3%和4%，但是当$Re_D=1$时，轴向的速度波动为略低于9%。因此，除非测量极慢的速度，泵的稳定性优于3%~4%。

对MC-I，实验中取了八个不同的雷诺数，$Re_D=1$，10，20，30，40，50，70，100，得到了70组表现整个微流道入口区域的图像对。对MC-II也选取了八个雷诺数，分别为$Re_D=5$，10，18，24，36，48，62，76。对每个雷诺数得到了125组图像对。MC-I与MC-II的光接入分别可以从窄面（即x-y平面）和宽面得到（即位于纵向深度的中平面）。实验精度通过使用高级查询算法——系统平均相关方法［Meinhart 等，1999b］和CDIC［Wereley 和 Gui，2003］——得到了改进。另外，还使用了一种专门用于图像处理的技术，如μPIV图像滤波器［Gui 等，2002］。使用的查询窗为32×32像素。

10.4.4 结果与讨论

10.4.4.1 速度分布

图10-11所示为MC-I中雷诺数分别为1、20、40、70时的速度分布的发展情况。每一个速度分布为七个相邻位置的轴向测量的平均值，对完全发展的中心线速度进行归一化。对于所有这些雷诺数，速度场发展得很迅速，最后四个速度分布（符号被填充的图）并没有太大区别。

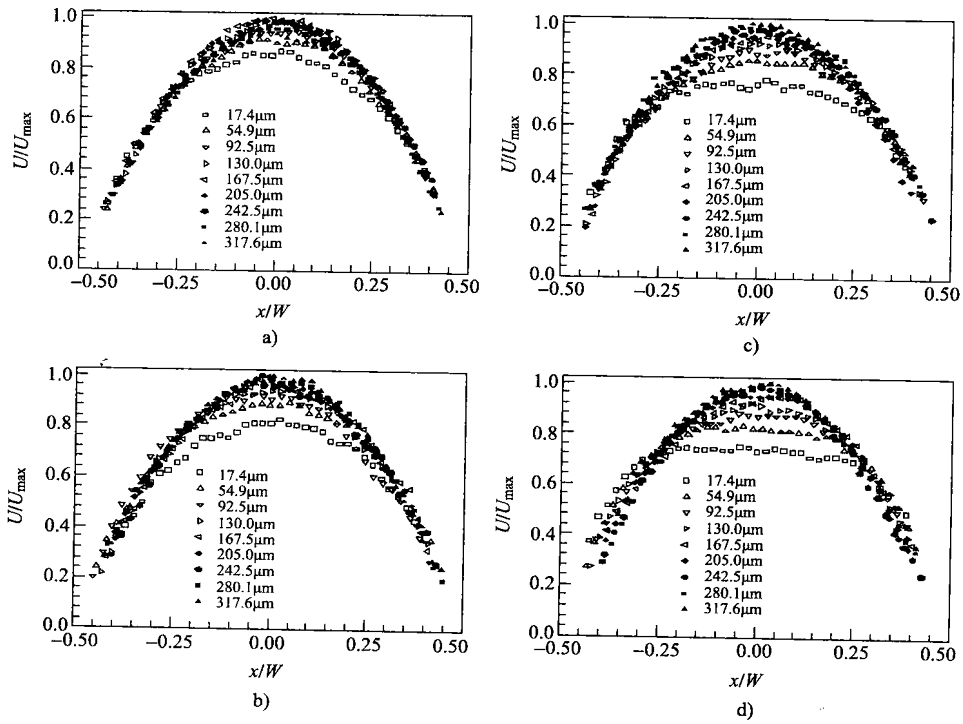


图10-11 MC-I中雷诺数分别为1、20、40、70时归一化的速度分布。最后四个分布用填充的符号表示

a）雷诺数为1 b）雷诺数为20 c）雷诺数为40 d）雷诺数为70

当雷诺数较小时，由于涡量扩散比动量更大，所以流发展得很快。这个事实可以从 $y=17.4\mu m$ 时的分布看出。随着雷诺数的增大，入口的速度分布变得更钝，$Re_D=70$ 时，入口处的分布与无粘性核的平滑曲线相当接近。不过，在以上雷诺数范围内，流体的完全发展长度要比依照现有关系计算的更短，只有 $Re_D=1$ 时例外。例如，按照 Chen 的关系式，雷诺数在 10 ~ 100 时，入口长度应该为 0.372 ~ 2.0mm，这也就意味着 $Re_D>20$ 时，入口长度将大于一个视场。当雷诺数较小（$Re_D=1$）时，入口长度关系式中的常数部分主导整个入口长度的值。

图 10-12 所示为 MC-II 中雷诺数分别为 18、36、62 时，从入口到流完全发展的区域的归一化的速度分布。归一化的作法和图 10-11 中一样。实线代表完全发展的速度分布理论值。在两个实验中，入口处的速度最大值都在中心的左侧。这种有偏移的入口流是由从储液器到通道入口的不对称的流动路径造成的。这种入口处不对称的结果也在 Zhao（2003）用 ANSYS 做的模拟中有所体现。随着雷诺数的增大，偏移则会减小。在 MC-II 中，雷诺数为 18 时观察到了轻微的速度过冲，并随着雷诺数的增加变得更加明显。完全发展的速度分布可以在一个视野内观察，和MC-I 的情况一样。

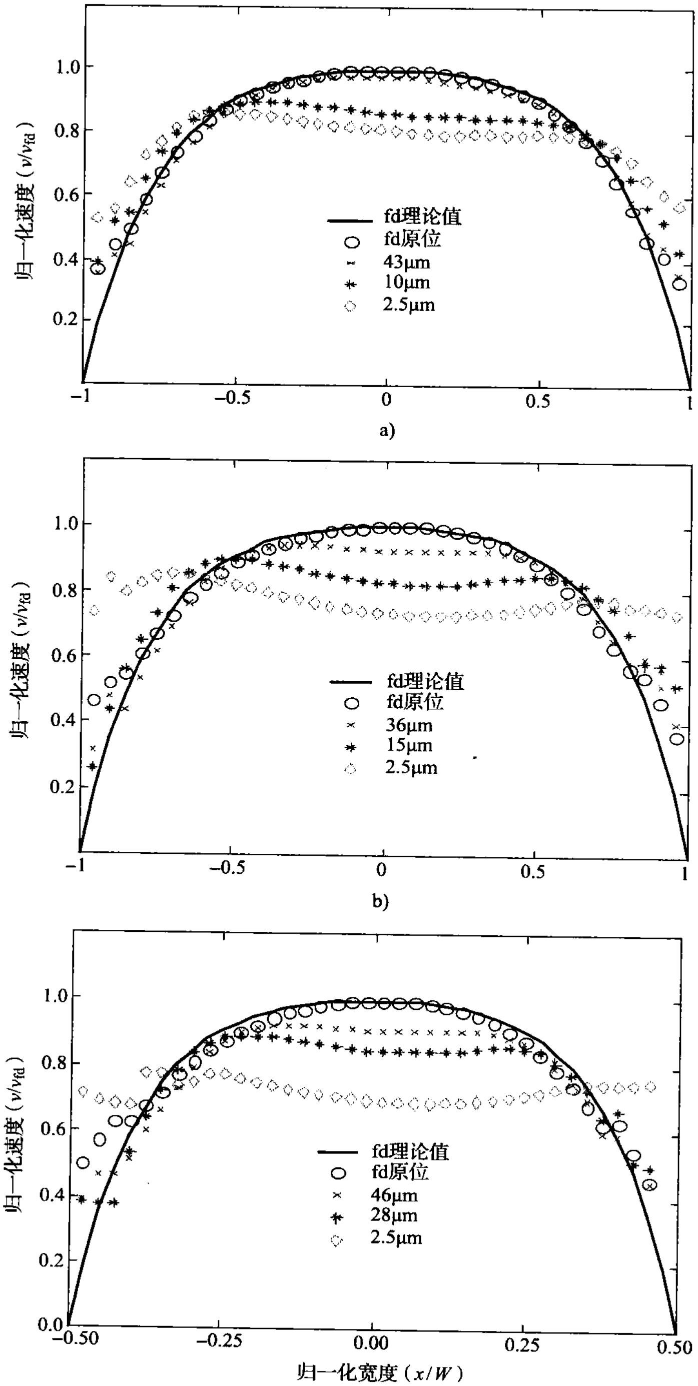


图 10-12 雷诺数为 18、36、62 时归一化的速度分布。实线表示完全发展时的理论速度分布

a）雷诺数为 18 b）雷诺数为 36 c）雷诺数为 62

10.4.4.2 中心线速度

对归一化的速度关于无量纲轴向距离的函数进行曲线拟合，从而对入口长度进行定量研究。

用一个指数衰减的函数对中心线的速度发展拟合，如式（10-23）所示。

$$\frac{U_{CL}}{U_{CL,fd}} = N_0 - N_1 \cdot \exp\left(-N_2 \frac{y}{Re_D D_h}\right) \tag{10-23}$$

式中，$N_{0,1,2}$是正常数，当 $U_{CL}/U_{CL,fd} = 0.99N_0$ [Lee 等，2002] 时，就可以得到无量纲的入口长度。图 10-13 和图 10-14 所示的 MC-I 和 MC-II 中，中心线速度的发展。对每个通道使用数据简化变量 $y/(Re_D D_h)$，多个雷诺数情况下的数据集不会塌陷到共同的曲线上。这样雷诺数较小时，流场不过分依赖于雷诺数。在 MC-I 中，雷诺数为 1 和 10 时，曲线背离最大；在 MC-II 中，雷诺数为 5 和 10 时，曲线背离最大。

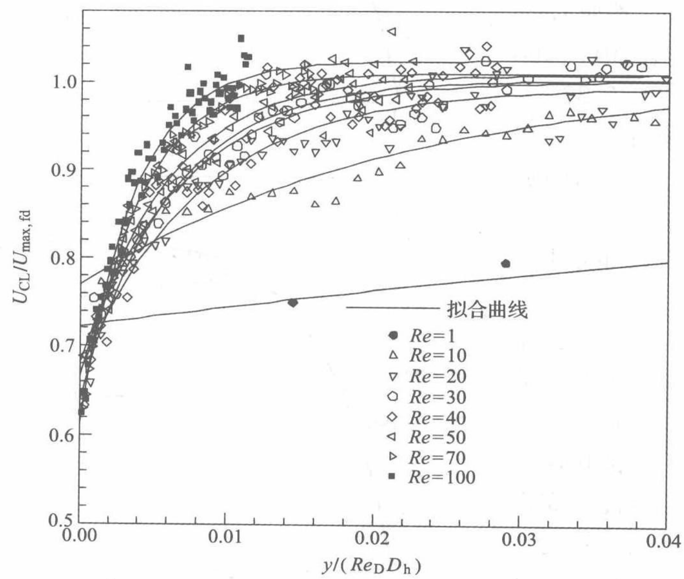


图 10-13 MC-I 中多个雷诺数下归一化的中心线速度（宽深比 H/W 为 2.75）

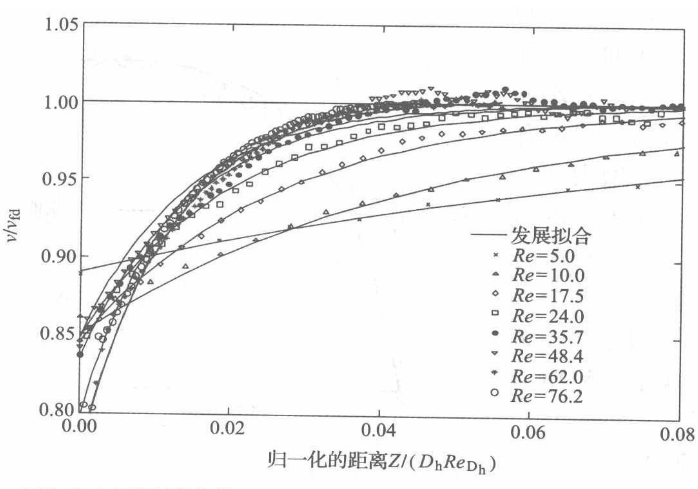


图 10-14 MC-II 中不同雷诺数下归一化的中心线速率（深宽比为（H/W），0.37）

随着雷诺数的增加，数据集的初始斜率增加。斜率增加会造成随着雷诺数增加，无量纲

入口长度 $L_e/(Re_D D_h)$ 减小。例如对 MC-I，$Re_D=10$ 时，$L_e/(Re_D D_h)$ 约为 0.0705；$Re_D=20$ 时，$L_e/(Re_D D_h)$ 约为 0.0285。使用完全发展的中心线速率的 99%，可得到入口长度 $y/D_h=$ 0.6194，0.7054，0.5695，0.7191，0.8604，1.0080，1.0314，1.358。$Re_D=1$ 时，当入口长度比 0.6 大时，会表现出很大的波动。$Re_D=100$ 时，得到的入口长度约为 500μm，也就意味着稍微超过了一个视野。

图 10-14 所示为 MC-II 的拟合曲线结果。归一化后的入口长度 y/D_h 对各个雷诺数分别为 1.12，1.24，1.26，1.28，1.49，1.87，2.1，2.43。尽管以上雷诺数并不与 MC-I 情况下完全匹配，MC-II 中 z/D_h 的值是 MC-I 中无量纲入口长度的 2 ~3 倍。

10.4.4.3　入口长度关系

在 Atkinson 关系式（见式（10-1）、图 10-15a）、Chen 关系式（见式（10-2）和图 10-15b）基础上，人们试图在当前的实验中找出新的入口长度的关系式。同时，现有的入口长度关系式——Atkinson 等（1969）和 Chen（1973）提出的式子——常用来与现有实验数据进行比较。

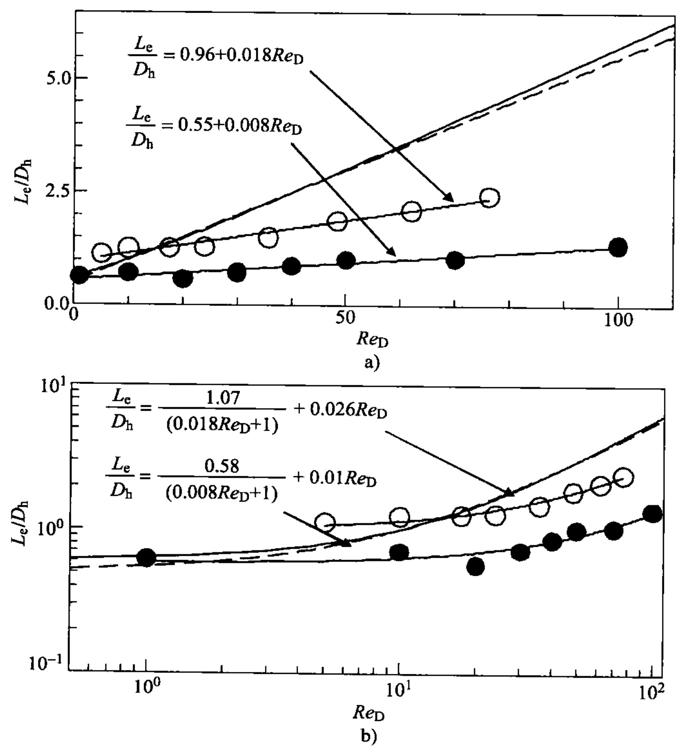


图 10-15　入射长度修正的比较。符号_和_分别表示 MC-I 和 MC-II 的实验结果。符号 - - - 和——分别表示 Atkinson 氏和 Chen 氏修正

总体来说，图 10-15 指出现有的关系式与实验结果没有很好的吻合。图 10-15a 中，MC-I 和 MC-II 的拟合函数斜率分别约为 0.008 和 0.018，显示了与雷诺数弱相关，常数部分分别约为 0.55 和 0.96。两个斜率都要比 Atkinson 关系式中的小得多（即圆形通道为 0.056，平行板为 0.044）。MC-I 的常数部分与 Atkinson 关系式中的接近（即圆形通道为 0.59，平行板为 0.625）。MC-II 的常数部分为 0.96，比任何现有的关系式得到的都要大。MC-II 的常数入

口长度大于 MC-I 的原因可能是由于宽深比和平面储液器图形的混合效果。由于 MC-II 的宽深比（H/W）为 0.37，所以横向传播速度要比 MC-I 中慢。对图 10-15b，第一项分母中雷诺数的系数，也就是 0.008 和 0.018，是图 10-15a 中雷诺数较小时的线性拟合。估计出的常数部分入口长度与图 10-15a 很接近。当雷诺数增加时，右边的第二项（即斜率）支配着入口长度。MC-I 和 MC-II 的斜率分别为 0.010 和 0.026，而 Chen 的关系式给出的圆形通道的斜率为 0.056，平行板的斜率为 0.044。

10.4.5 结论

通过 μPIV 实验，我们对雷诺数在 1 ~ 100 之间的平面储液器图形微流道的入口长度进行了研究。实验对两个深宽比互成倒数（2.75 和 0.37）的微流道进行了研究。我们通过 μPIV 测得流速场，并提取出截面流速分布。对应每一个雷诺数的无量纲入口长度都是通过对一个指数衰减的曲线进行拟合得出。曲线拟合基于入口长度的定义，是当中心线流速达到最大流速 99% 时所需的轴向距离。从截面流速分布和中心线流速中都可以看出，由 μPIV 测得的入口长度明显不同于相对于通过已有方程得到的结果。

得到入口长度的方程与已知方程（如 Atkinson 方程和 Chen 方程）类似。对比实验中的两个微流道，入口长度方程的斜率对于雷诺数的依赖性小于已知方程。MC-I 和 MC-II 的斜率分别只有 Chen 方程中相应量的 18% 和 46%。MC-I 的入口长度的常数部分与 Chen 方程中近似相符，而 MC-II 的却比从 Atkinson 和 Chen 方程中得到的预期值高。因此，对于 MC-II，当雷诺数小于 15 时，实验值比预期值大。从方程中得到的 MC-I 和 MC-II 的差别无疑与深宽比相关。即使两个微流道的深宽比互成倒数，但由于平面的入口形状，他们的深宽比也必须被考虑成完全不同。

结果指出，平面储液器图形和深宽比对入口长度的影响是综合的，应该一起考虑。平坦的图形形状促使了液体充满区域的流速预扩展，因此微流道的入口长度有所减小。MC-I 和 MC-II 的深宽比互为倒数，但由于一致入口速度截面分布的假设，现有的方程不能说明两个流道的不同。但是，因为流道的宽度大于高度，两个流道入口长度的不同反映了 MC-II 中的速度扩展需要较长的距离，而导致了较长的入口长度。深宽比的影响可以通过另一组方形通道的试验来证明。另外，入口处深度方向上速度分布还需要测量，用以更全面地研究平面图形的影响。

10.5 μPIV 技术的拓展

μPIV 技术有很好的通用性，可以通过一些有意义的方法在表征微流体的应用中作出不同但相关联的测量。其中一个应用被称为微粒图像测温学，用 μPIV 测量流体温度。另外一个应用涉及应用相似的原理，只是使用了比可见光波长更长的近红外线来测量被完全包裹在硅中的流体——真正适用于 MEMS 领域。第三个应用通过使用瞬逝波体照亮一个非常薄的流体边界区来避免由整体照明所引起的低信噪比。

10.5.1 微粒图像测温学

微粒图像测温（μPIT）是一种基于布朗运动引起的粒子扩散的小侵入、高分辨率的温

度测量方法。在时间窗 Δt 内，扩散系数为 D（回顾方程（10-6））的粒子运动距离的期望的平方，从方程（10-24）中得到

$$\langle s^2 \rangle = 2D\Delta t \tag{10-24}$$

联立方程（10-6）和方程（10-24），我们可以看到，当其他条件保持不变的情况下，流体温度的升高会导致更大的粒子位移期望 $\sqrt{\langle s^2 \rangle}$。

Olsen 和 Adrain（2000b）推导出描述片光照明和体照明（像在 μPIV 中用到的）条件下，考虑布朗运动的相关函数中形状和高度的解析方程。在这两种情况下，相关函数的信号峰值呈高斯分布，信号峰值在平均的粒子位移处取得。片光 PIV 和 μPIV（体照明 PIV）的一个主要区别在于种粒子所形成的图像。在片光 PIV 中，如果相机的焦深大于激光薄层的厚度，那么所有的粒子图像（理论上）具有相同的直径和亮度。

通过他们对于互相关 PIV 的研究，Olsen 和 Adrian（2000b）发现布朗运动对互相关 PIV 的影响是使相关峰的宽度增加了，Δs_o——取为高斯峰直径的 $1/e$（见图 10-16）。对于薄层光 PIV，他们发现

当布朗运动被忽略时：

$$\Delta s_{o,a} = \sqrt{2}\frac{d_e}{\beta} \tag{10-25}$$

当布朗运动显著时：

$$\Delta s_{o,c} = \sqrt{2}\frac{(d_e^2 + 8M^2\beta^2 D\Delta t)^{1/2}}{\beta} \tag{10-26}$$

（发现在任何实验中，即使是一个布朗运动显著的实验，$\Delta s_{o,a}$ 可以通过计算其中一幅 PIV 图像对自相关。）这里，d_e 是方程（10-11）所给出的薄膜光照明条件下和方程（10-16）所给出的整体照明下的粒子图像直径。M 是放大率，D 是扩散系数，Δt 是两帧图像之间的时间延迟。常数 β 是一个从高斯函数中 Airy 点响应函数的近似中得到的参数［式(10-11)］。Adrian 和 Yao（1985）发现了一个在 $\beta^2 = 3.67$ 时得到的最好拟和。我们可以发现，当布朗运动对测量的贡献被忽略时，方程（10-26）退化为方程（10-25）。

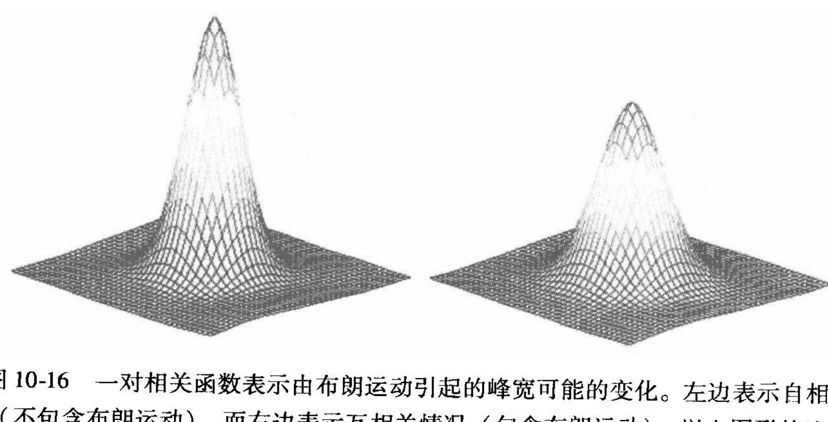


图 10-16　一对相关函数表示由布朗运动引起的峰宽可能的变化。左边表示自相关情况（不包含布朗运动），而右边表示互相关情况（包含布朗运动）。以上图形的比例相同

Hohreiter 等人（2002）通过处理方程（10-25）和方程（10-26），清楚地从扩散系数推导出温度条件。为了避免使方程（10-11）的计算复杂化，对方程（10-25）和方程（10-26）

取平方，求差，并乘以 $\pi/4$。这样，我们将把单独的峰宽度（三维峰图像中峰的直径）转化为两个相关峰面积的差——也就是自相关和互相关峰面积的差。按这样操作并把方程（10-6）带入得到 D 屈服，

$$\Delta A = \frac{\pi}{4}(\Delta s_{o,c}^2 - \Delta s_{o,a}^2) = C_0 \frac{T}{\mu}\Delta t \qquad (10\text{-}27)$$

其中，C_0 是参数 $2M^2\kappa/3d_p$。κ 和 d_p 分别是波尔兹曼常数和微粒的物理直径。

Hohreiter 等人（2002）成功地证明了局部温度可以像方程（10-27）一样被基于粒子扩散理论测量出。我们用装有 BX-FLA 荧光附加设备（内置分光镜/棱镜和光学滤波器）的 Olypus BX50 系统显微镜来对装载粒子的溶液成像。整个实验都是使用 50 倍物镜（NA = 0.8）。同时使用了一个 Cohu（4915-3000 型）8bit 的 CCD 摄像机——CCD 阵列为 768（水平）×494（竖直）像素，总面积为 6.4mm×4.8mm。直径 700nm 的微球形聚苯乙烯乳浊液粒子（DukeScientific，PaloAtlo，加里福尼亚）在 542nm 波长有一个激发峰值，在 612nm 波长有一个吸收峰。用一个可调亮度的卤素灯进行照明。光学滤波器被用来分离出最适宜粒子的光波带宽——入射照明的波长为 520～550nm，对于粒子的荧光特性的波长则大于 580nm。

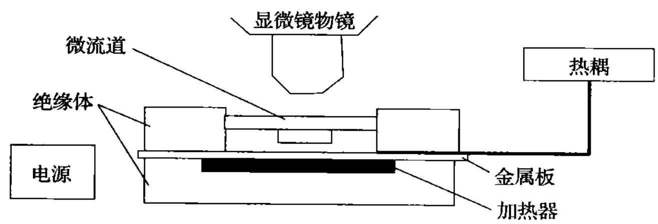


图 10-17 实验使用的微通道、加热器、热耦阵列（在 Hohreiter 等之后，2002.）

实验中，增加给热板（见图 10-17）的供能，得到了多幅在不同温度下粒子随机运动的连续图像。在每一个温度下，系统有 5min 使系统温度达到稳定温度，以便用热电偶记录。测量的温度为 20～50℃。图 10-18 记录了实验数据。记录的温度表现出相关峰值宽度的改变，改变与使用热电偶测得的数据有很高的一致性。整个实验的平均误差为 ±3℃。

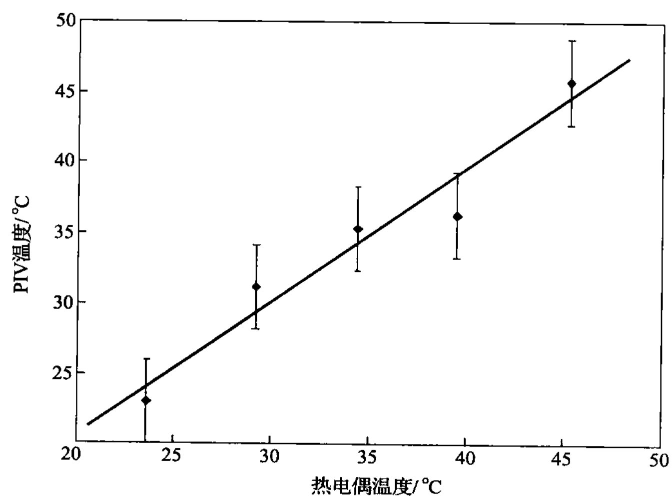


图 10-18 PIV 测量推算出的温度和热电偶测量温度的关系图。误差棒表明实验温度的平均不稳定性范围为 ±3°C（在 Hohreiter 等之后，2002）

10.5.2 红外线 μPIV

近来，另一个 μPIV 的扩展应用是红外 IR-PIV ［Han 和 Breuer，2001］，它对于一般的微流体研究特别是硅基 MEMS 研究有很大的益处。μPIV 和 IR-PIV 的主要区别在于照明光的波长。照明光波长从可见光波长增加到了红外波长，以便利用硅在 IR 波长范围内透明度方面的优势。尽管这点区别看起来微不足道，但是这需要在新的测量方法实现方面对在使用技术作出多处改革。

10.5.2.1 μPIV 和 IR-PIV 的区别

荧光显微镜能够使用的荧光粒子不能同时使吸收频带和发射频带同时在红外线波长范围内［Han 和 Breuer，2001］。于是，实验需要使用弹性散射。弹性散射中照明光被种粒子直接散射，不发生波长的改变。用这种成像方式就不可能像在 μPIV 中一样用彩色栅滤光片从背景粒子中区分出所需粒子。直径为 d 的微小粒子的弹性散射光强度 I 按照如下规律变化：

$$I \propto \frac{d^6}{\lambda^4} \tag{10-28}$$

式中，λ 为照明光的波长［Born 和 Wolf，1997］。因此，在使用长波光微小粒子成像技术成像较大微粒时显得比较吃力。方程（10-28）的内在含义是在使用能使硅透明的长波光和使用能使弹性散射效率更高的短波光中存在一种折中关系。Han 和 Breuer（2001）在这些因素中找到了一个比较合适的条件，即使用直径为 1μm 的粒子和波长为 1200nm 的照明光。

Han 和 Breuer（2001）还提出了一款比较适合做 IR-PIV 测量的实验仪器，如图 10-19所示。像 μPIV 一样，实验选取双头 Nd：YAG 激光作为照明光源。但是，在这种情况下，532nm 的激光被用来驱动一个光参量振荡器（OPO）——一种会把 532nm 光转化为 300～2000nm 间任何波长光的非线性的晶体系统。激光在通过 OPO 时，保持了较短的脉冲持续时间。OPO 的输出被通过光纤传输到被研究的微流体系统中。Han 和 Breuer（2001）使用离轴导光系统（光轴与器件的正常表面成 65°）作为传输，如图 10-19 所示。作为选择可以采用暗场照明。粒子散射的光会被固定在一个 200mm 显微镜筒上的 Mititoyo 近红外（NIR）显微镜物镜（50 倍，NA = 0.42）收集，并被传输到一个靛蓝系统铟镓砷（InGaAs）NIR 相机中。

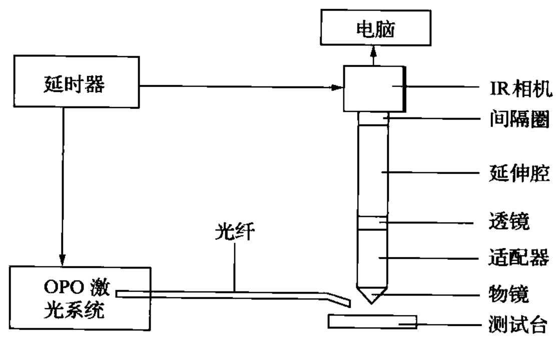
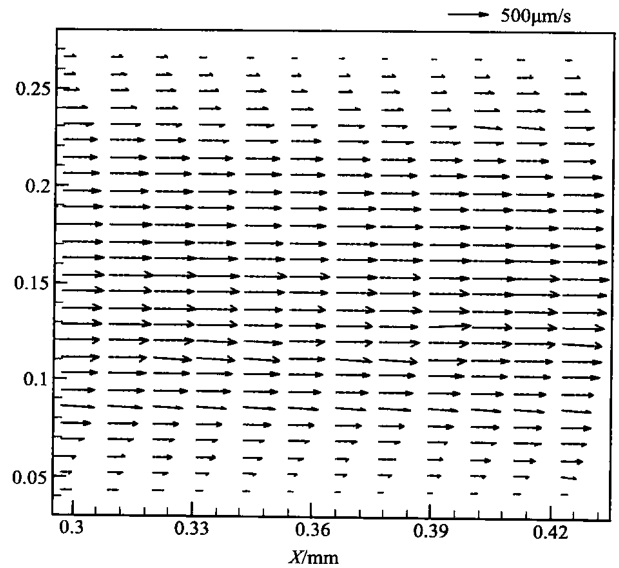


图 10-19 系统的实验仪器原理图
（在 Han 和 Breuer 之后，2001）

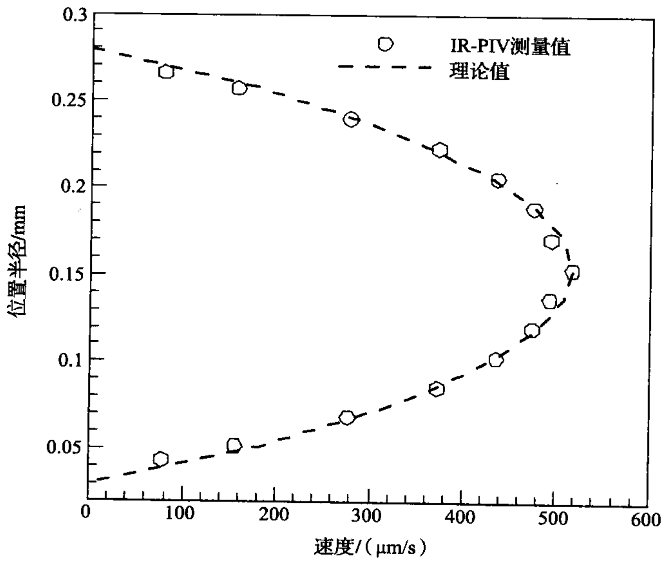
NIR 相机采用 320×256 的 30μm 像素阵列——是相对 μPIV 高分辨率相机来说数目较小尺寸较大的像素阵列，它是视频码率相机，不能被触发。这意味着需要对 PIV 技术进行适当的修正。工作在固定频率 60Hz 上的相机，而不是作为 PIV 核心的计算机，成为了整个系统的核心。激光脉冲与图像同步脉冲是同步的，而且可以被安排在每帧图像的任意时刻到来。为了高速测量，使用了一种被称为跨帧的技术，即第一个激光脉冲被安排在前一帧图像的末尾，而下一次脉冲被安排在下一帧图像的开始处。通过使用跨帧技术，每两帧图像间的时间可以被降低到 0.12ms——可以满足厘米每秒级别的速度测量。可以通过在同一帧图像中记

录两次脉冲来测量高速的流体。两次曝光图像的信噪比相对一次曝光图像是降低了，但通过两次曝光技术可以测得高达数百米每秒的流速。两次曝光成像的信噪比和单次成像的相比要小，但用两次曝光技术可以测量每秒几百米速度量级的流体。

Liu 等人（提交给 Exp. Fluids，2004）成功地完成了在液力直径为 255μm 的圆形微脉细管中水层流 IR-PIV 的测量。图 10-20 展示了管道中流速场和速度分布图，并且图10-20b 表现出实验测量数据与层流理论预测的速度分布图有很好的吻合。



a)



b)

图 10-20 极低速流的 IR-PIV 结果

a）速度向量 b）理论与测试结果的比较图

10.5.3　瞬逝波 PIV

在 10.3.1.3 中说明过的，μPIV 的一个限制是很大剂量的光被用在照明液体上，只有其中一小部分在光学成像的景深内。这个情况导致了图像中出现了不在焦点上的粒子图像。这些不在焦点上的粒子图像降低了这个测量的信噪比，并且限制了对种粒子的聚焦，这样会使得聚焦的粒子图像变得模糊。一个解决方法是使用瞬逝波进行照明来将照明限制到一个几百纳米的薄壁中。

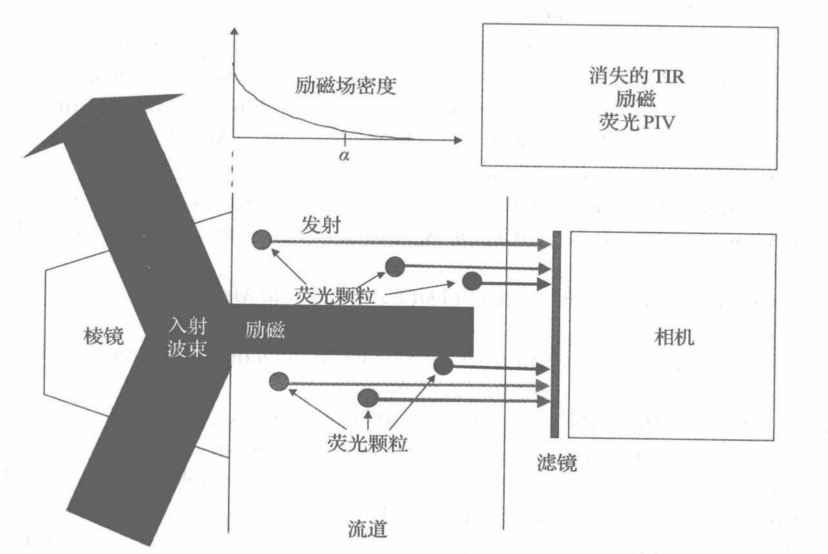


图 10-21　瞬逝波 PIV 系统原理图

当光经过全内反射（TIR），一部分入射光进入光疏介质，并平行地传播到表面。这些平行光波被称为瞬逝波 [Jin 等，2003]。在这样的照明下，场幅度在一段与样品介质中波长同量级的距离中指数衰减，使得光信号的信息深度能够限制在几十到几百纳米间，能够得到比传统光学成像更高的分辨率。渗透深度 z_p 由式（10-29）给出：

$$z_p = \frac{\lambda_o}{2\pi}(n_2^2 \sin^2\theta - n_1^2)^{-1/2} \tag{10-29}$$

其中，n_1 和 n_2 为两种介质的折射率，$n_1 < n_2$；λ_o 是真空中光的波长；θ 是小于临界角（$\theta_c = \sin^{-1}(n_2/n_1)$）的入射角，以产生全内反射。

Zettner 和 Yoda（2003）用瞬逝波完成了一次在旋转 Couette 流中的 PIV 测量。实验使用了直径约在几百纳米的荧光粒子，在深度方向上的空间解析度大概是 380nm，视野为 200μm × 150μm。结果表现出与单相牛顿流的精确解有着较好的吻合。

Jin 等人（2003）的全内反射影光线显微镜（TIRFM）测量了亲水表面和疏水表面的滑流速度。渗透深度为 98 ~ 232nm。用 PTV 评价的荧光粒子的直径是 200 ~ 300nm。实验中测得亲水表面与疏水表面的最小滑流差距。尽管测量使用的衰减波照明是一个测量近表面流的很有前途的方法，但是由于很多原因，它仍然难以测量滑流速度，比如种粒子和流道表面的相互作用、较大的粒子尺寸和表面粗糙。

参考文献

[1] Adrian, R.J., and Yao, C.S. (1985) "Pulsed Laser Technique Application to Liquid and Gaseous Flows and the Scattering Power of Seed Materials," *Appl. Opt.*, 24, pp. 44–52.

[2] Adrian, R.J. (1991) "Particle-Imaging Techniques for Experimental Fluid Mechanics," *Annu. Rev. Fluid Mech.*, 23, pp. 261–304.

[3] Adrian, R.J. (1996) *Bibliography of Particle Image Velocimetry Using Imaging Methods: 1917–1995*, University of Illinois at Urbana-Champaign, Urbana, IL.

[4] Amabile, M., Dunsmuir, J., Lazillotto, A.M., and Len, T. (1996) "Applications of X-ray Micro-Imaging, Visualization and Motion Analysis Techniques to Fluidic Microsystems," *Technical Digest of the IEEE Solid State Sensor and Actuator Workshop*, pp. 123–126, 3–6 June, Hilton Head Island, SC.

[5] Atkinson, B., Brocklebank, M.P., Card, C.C.H., and Smith, J.M. (1969) "Low Reynolds Number Developing Flows," *AIChE J.*, 15, pp. 548–53.

[6] Beavers G.S., Sparrow E.M., and Magnuson R.A. (1970) "Experiments on Hydrodynamically Developing Flow in Rectangular Ducts of Arbitrary Aspect Ratio," *Int. J. Heat Mass Trans.*, 13, 4, pp. 689–702.

[7] Bendat, J.S., and Piersol, J.G. (1986) *Random Data: Analysis and Measurement Procedures*, John Wiley and Sons, New York.

[8] Beskok, A., Karniadakis, G.E., and Trimmer, W. (1996) "Rarefaction and Compressibility," *J. Fluid. Eng.*, **118**, pp. 448–56.

[9] Born, M., and Wolf, E. (1997) *Principles of Optics*, Pergamon Press, New York.

[10] Chen, R-Y. (1973) "Flow in the Entrance Region at Low Reynolds Numbers," *J. Fluid. Eng.*, 95, pp. 153–58.

[11] Chen, Z., Milner, T.E., Dave, D., and Nelson J.S. (1997) "Optical Doppler Tomographic Imaging of Fluid Flow Velocity in Highly Scattering Media," *Opt. Lett.*, 22, pp. 64–66.

[12] Compton, D.A., and Eaton, J.K. (1996) "A High-Resolution Laser Doppler Anemometer for Three-Dimensional Turbulent Boundary Layers," *Exp. Fluid.*, 22, pp. 111–17.

[13] Cowen, E.A., and Monismith, S.G. (1997) "A Hybrid Digital Particle Tracking Velocimetry Technique," *Exp. Fluid.*, 22, pp. 199–211.

[14] Cowen, E.A., Chang, K.A., and Liao, Q. (2001) "A Single-Camera Coupled PTV-LIF Technique," *Exp. Fluid.*, **31**, pp. 63–73.

[15] Cummings, E.B. (2001) "An Image Processing and Optimal Nonlinear Filtering Technique for PIV of Microflows," *Exp. Fluid.*, **29** [Suppl.], pp. 42–50.

[16] Dahm, W.J.A., Su, L.K., and Southerland, K.B. (1992) "A Scalar Imaging Velocimetry Technique for Fully Resolved Four-Dimensional Vector Velocity Field Measurements in Turbulent Flows," *Phys. Fluids A (Fluid Dynamics)*, 4, pp. 2191–206.

[17] Devasenathipathy, S., Santiago, J.G., Wereley, S.T., Meinhart, C.D., and Takehara, K. (2003) "Particle Imaging Techniques for Microfabricated Fluidic Systems," *Exp. Fluid.*, **34**, pp. 504–14.

[18] Einstein, A. (1905) "On the Movement of Small Particles Suspended in a Stationary Liquid Demanded by the Molecular-Kinetic Theory of Heat," *Theory of Brownian Movement*, Dover, New York, pp. 1–18.

[19] Fleming, D.P., and Sparrow, E.M. (1969) "Flow in the Hydrodynamic Entrance Region of Ducts of Arbitrary Cross Section," *ASME J. Heat Trans.*, **91**, pp. 345–54.

[20] Fox, R.W., and McDonald, A.T. (1998) *Introduction to Fluid Mechanics*, 5th ed., John Wiley and Sons, New York.

[21] Friedmann, M., Gillis, J., and Liron, N. (1968) "Laminar Flow in a Pipe at Low And Moderate Reynolds Numbers," *App. Sci. Res.*, 19, pp. 426–38.

[22] Gharib, M. et al. (2002) "Optical Microsensors for Fluid Flow Diagnostics", *AIAA, Aerospace Sciences Meeting and Exhibit, 40th*, AIAA Paper 2002–0252. 14th January, Reno, NV.

[23] Gomez, R., Bashir, R., Greng A, Bhunia, M., Ladishch, J., and Wereley, S. (2001) "Microfluidic Biochip for

Impedance Spectroscopy of Biological Species," *Biomed. Microdevices*, 3, pp. 201–309.

[24] Guezennec, Y.G., Brodkey, R.S., Trigui, N., and Kent, J.C. (1994) " Algorithms for Fully Automated 3-Dimensional Particle Tracking Velocimetry," *Exp. Fluid.*, 17, pp. 209–19.

[25] Gui, L., Merzkirch, W., and Shu, J.Z. (1997) "Evaluation of Low Image Density PIV Recordings with the MQD Method and Application to the Flow in a Liquid Bridge," *J. Flow Visualization Image Process.*, 4, pp. 333–43.

[26] Gui, L., Wereley, S.T., and Lee, S.Y. (2002) "Digital Filters for Reducing Background Noise in Micro PIV Measurements," *Proceedings of the 11th International Symposium on the Application of Laser Techniques to Fluid Mechanics*, paper 12.4, 8–11 July, Lisbon, Portugal.

[27] Han, L.S. (1983) "Hydrodynamic Entrance Lengths for Incompressible Laminar Flow in Rectangular Ducts," *J. App. Mech.*, 27, pp. 273–77.

[28] Han, G., and Breuer, K.S. (2001) "Infrared PIV for Measurement of Fluid and Solid Motion Inside Opaque Silicon Microdevices," *Proceedings of 4th International Symposium on Particle Image Velocimetry*, paper number 1146, September, Göttingen, Germany.

[29] Hitt, D.L., Lowe M.L., and Newcomer, R. (1995) "Application of Optical Flow Techniques to Flow Velocimetry," *Phys. Fluids*, 7, pp. 6–8.

[30] Hitt, D.L., Lowe, M.L., Tindra, J.R., and Watters, J.M. (1996) "A New Method for Blood Velocimetry in the Microcirculation," *Microcirculation*, 3, pp. 259–63.

[31] Hohreiter, V., Wereley, S.T., Olsen, M., and Chung, J. (2002) "Cross-Correlation Analysis for Temperature Measurement," *Meas. Sci. Technol.*, 13, pp. 1072–78.

[32] Inoué, S., and Spring, K.R. (1997) *Video Microscopy*, 2nd ed., Plenum Press, New York.

[33] Jin, S., Huang, P., Park, J., Yoo, J.Y., and Breuer, K.S. (2003) "Near-surface Velocimetry using Evanescent Wave Illumination," *ASME International Mechanical Engineering Congress & Exposition*, paper# IMECE2003-44015, 16–21 November, Washington, DC.

[34] Keane, R.D., Adrian, R.J., and Zhang, Y. (1995) "Super-Resolution Particle Imaging Velocimetry," *Meas. Sci. Technol.*, 6, pp. 754–68.

[35] Koochesfahani, M.M., Cohn, R.K., Gendrich, C.P., and Nocera, D.G. (1997) "Molecular Tagging Diagnostics for the Study of Kinematics and Mixing in Liquid Phase Flows," *Developments in Laser Techniques in Fluid Mechanics*, R.J. Adrian et al., eds., pp. 125–34, Springer-Verlag, New York.

[36] Koutsiaris, A.G., Mathioulakis, D.S., and Tsangaris, S. (1999) "Microscope PIV for Velocity-Field Measurement of Particle Suspensions Flowing Inside Glass Capillaries," *Meas. Sci. Technol.*, **10**, pp. 1037–46.

[37] Lee, S.Y., Wereley, S.T., Gui, L.C., Qu, W.L., and Mudawar, I. (2002) "Microchannel Flow Measurement using Micro Particle Image Velocimetry," *Proceedings of ASME/IMECE*, Paper #2002-33682, November, New Orleans, LA.

[38] Lempert, W.R., Jiang, N., Sethwram, S., and Samimy, M. (2001) "Molecular Tagging Velocimetry Measurements in Supersonic Micro Nozzles," *Proceedings of 39th AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit*, pp. 2001–2044, January Reno, NV.

[39] Leu, T.S., Lanzillotto, A.M., Amabile, M., and Wildes, R. (1997) "Analysis of Fluidic and Mechanical Motions in MEMS by Using High Speed X-ray Micro-Imaging Techniques," *Proceedings of Transducers '97, 9th International Conference on Solid-State Sensors and Actuators*, pp. 149–150, 16–19 June, Chicago.

[40] Liu, D., Garimella, S.V., and Wereley, S.T. (2004) "Infrared Micro-Particle Image Velocimetry of Fluid Flow in Silicon-Based Microdevices," submitted to Experiments in Fluids, 2004.

[41] Maynes, D., and Webb, A.R. (2002) "Velocity Profile Characterization in Sub-Millimeter Diameter Tubes Using Molecular Tagging Velocimetry," *Exp. Fluid.*, 32, pp. 3–15.

[42] Meinhart, C.D., Wereley, S.T., and Santiago, J.G. (1999a) "PIV Measurements of a Microchannel Flow," *Exp. Fluid.*, 27, pp. 414–19.

[43] Meinhart, C.D., Wereley, S.T., and Santiago, J.G. (1999b) "A PIV Algorithm for Estimating Time-Averaged Velocity Fields," *J. Fluid. Eng.*, 122, pp. 285–89.

[44] Meinhart, C.D., and Zhang, H. (2000) "The Flow Structure Inside a Microfabricated Inkjet Printer Head," *J. Microelectromech. Syst.*, **9**, pp. 67–75.
[45] Meinhart, C.D., Wereley, S.T., and Santiago, J.G. (2000a) "Micron-Resolution Velocimetry Techniques," *Laser Techniques Applied to Fluid Mechanics*, R.J. Adrian et al., eds., pp. 57–70, Springer Verlag, New York.
[46] Meinhart, C.D., Wereley, S.T., and Gray, M.H.B. (2000b) "Volume Illumination for Two-Dimensional Particle Image Velocimetry," *Meas. Sci. Technol.*, 11, pp. 809–14.
[47] Melling, A. (1986) "Seeding Gas Flows for Laser Anemometry," AGARD Conference in Advanced Instrumentation for Aero Engine Components, Paper no. 339.
[48] Olsen, M.G., and Adrian, R.J. (2000a) "Out-of-Focus Effects on Particle Image Visibility and Correlation in Particle Image Velocimetry," *Exp. Fluid.*, [Suppl.], pp. 166–74.
[49] Olsen, M.G., and Adrian, R.J. (2000b) "Brownian Motion and Correlation in Particle Image Velocimetry," *Opt. Laser Technol.*, **32**, pp. 621–27.
[50] Ohmi, K., and Li, H.Y. (2000) "Particle-Tracking Velocimetry with New Algorithm," *Meas. Sci. Technol.*, **11**, pp. 603–16.
[51] Paul, P.H., Garguilo, M.G., and Rakestraw, D.J. (1998) "Imaging of Pressure- and Electrokinetically Driven Flows Through Open Capillaries," *Anal. Chem.*, **70**, pp. 2459–67.
[52] Prasad, A.K., Adrian, R.J., Landreth, C.C., and Offutt, P.W. (1992) "Effect of Resolution on the Speed and Accuracy of Particle Image Velocimetry Interrogation," *Exp. Fluid.*, 13, pp. 105–16.
[53] Probstein, R.F. (1994) *Physicochemical Hydrodynamics: An Introduction*, John Wiley and Sons, New York.
[54] Raffel, M., Willert, C., and Kompenhans, J. (1998) *Particle Image Velocimetry: A Practical Guide*, Springer, New York.
[55] Santiago, J.G., Wereley, S.T., Meinhart, C.D., Beebe, D.J., and Adrian, R.J. (1998) "A Particle Image Velocimetry System for Microfluidics," *Exp. Fluid.*, 25, pp. 316–19.
[56] Shah, R.K., and London, A.L. (1978) *Laminar Flow Forced Convection in Ducts — A Source Book for Compact Heat Exchanger Analytical Data, Supplement 1 to Advances in Heat Transfer Series*, Academic Press, New York.
[57] Sparrow, E.M., Hixon, C.W., and Shavit, G. (1967) "Experiments on Laminar Flow Development in Rectangular Ducts," *ASME J. Basic Eng.*, **89**, pp. 116–24.
[58] Sparrow, E.M., and Anderson, C.E. (1977) "Effect of Upstream Flow Processes on Hydrodynamic Development in a Duct," *ASME J. Fluids Eng.*, **99**, pp. 556–60.
[59] Stitou, A., and Riethmuller, M.L. (2001) "Extension of PIV to Super Resolution Using PTV," *Meas. Sci. Technol.*, **12**, pp. 1398–1403.
[60] Takehara, K., Adrian, R.J., Etoh, G.T., and Christensen, K.T. (2000) "A Kalman Tracer for Super Resolution PIV," *Exp. Fluid.*, **29**, pp. s34–s41.
[61] Tieu, A.K., Mackenzie, M.R., and Li, E.B. (1995) "Measurements in Microscopic Flow with a Solid-State LDA," *Exp. Fluid.*, **19**, pp. 293–94.
[62] Wereley, S.T., Meinhart, C.D., Santiago, J.G., and Adrian, R.J. (1998) "Velocimetry for MEMS Applications," *Micro-Electro-Mechanical Systems, DSC.* **66**, ASME, pp. 453–59.
[63] Wereley S.T., and Meinhart, C.D. (2001a) "Adaptive Second-Order Accurate Particle Image Velocimetry," *Exp. Fluid.*, **31**, pp. 258–68.
[64] Wereley S.T., Gui, L., and Meinhart, C.D. (2001b) "Flow Measurement Techniques for the Microfrontier," *AIAA, 39th Aerospace Sciences Meeting and Exhibit*, AIAA Paper 2001–0243, 8–11 January, Reno, NV.
[65] Wereley, S.T., and Gui, L.C. (2001) "PIV Measurement in a Four-Roll-Mill Flow with a Central Difference Image Correction (CDIC) Method," *Proceedings of 4th International Symposium on Particle Image Velocimetry*, paper number 1027, September, Göttingen, Germany.
[66] Wereley, S.T., Lee, S.Y., and Gui, L.C. (2002a) "Entrance Length and Turbulence Transition in Microchannels," *American Physics Society, Div. Fluid Dynamics Annual Meeting*, November, Dallas, TX.
[67] Wereley, S.T., Gui, L., and Meinhart, C.D. (2002b) "Advanced Algorithms for Microscale Velocimetry," *AIAA J.*, **40**, pp. 1047–55.

[68] Wereley, S.T., and Gui, L., (2003) "A Correlation-Based Central Difference Image Correction(CDIC) Method and Application in a Four-Roll Mill Flow PIV Measurement," *Exp. Fluid.*, 34, pp. 42–51.
[69] Wereley, S.T., and Meinhart, C.D. (2003) "Micron-Resolution Particle Image Velocimetry" in *Micro- and Nano-Scale Diagnostic Techniques*, Kenny Breuer, ed., Springer-Verlag, New York, *in Press.*
[70] Wiesendanger, R. (1994) *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy: Methods and Applications*, Cambridge University Press, Cambridge, England.
[71] Vrentas, J.S., Duda, J.L., and Bargeron, K.G. (1966) "Effect of Axial Diffusion of Vorticity on Flow Development in Circular Conduits: Part I. Numerical Solutions," *AIChE J.*, 15, pp. 837–44.
[72] Zettner, C.M., and Yoda, M. (2003) "Particle Velocity Field Measurements in a Near-Wall Flow Using Evanescent Wave Illumination," *Exp. Fluid.*, 34, pp. 115–21.
[73] Zhao, Y. (2003) Design and Characterization of Micro and Molecular Flow Sensors, M.S.M.E Thesis, Department of Mechanical Engineering, Purdue University, West Lafayette, IN.

第 11 章　应用于航空航天的微化学传感器

Gary W. Hunter
Jennifer C. Xu
NASA Glenn Research Center
Chung-Chiun Liu
Case Western Reserve University
Darby B. Makel
Makel Engineering, Incorporated

11.1　引言

微机电系统（MEMS）技术的出现对于化学传感器技术的发展及应用是十分重要的，尤其在于那些包括在恶劣环境下操作或者有安全隐患方面。正如将要在本章中论述的那样，化学微传感器可以提供特有的信息方式，它能够在降低系统或者过程成本的同时，大幅度提高安全性和可靠性。这样的信息方式也可以被应用于提高系统性能和降低环境的影响。化学传感器的数据也可以对物理测量，如温度、压力、热通量等，进行测量，更可以全面地改善系统，进而扩充其性能。

然而，即使是传统的微米尺寸化学传感器技术的应用也存在着一定问题的。化学传感器通常需要特别的设计或者定制，才可以在一个给定的环境下进行操作。最常见的例子莫过于，一个符合某种应用要求的化学传感器在另一种应用要求下却不能提供足够的功能。环境要求越多、需求越专一，就越是需要去修改现有化学传感器技术以迎合这些需求，或者，按照目前的需求来开发新的化学传感器技术。判断一个化学传感器能否满足应用时，会引用到相应的四个基本参数：灵敏度、选择性、响应时间和稳定性。灵敏度是指传感器对于所需化学种类在敏感范围内的探测能力。选择性是指传感器在存在妨碍气体环境下对敏感种类的探测能力，这同时也可以产生一个传感反应。反应时间是指当化学环境有所改变的时候，传感器给出一个意图信号（通常被定义为稳态信号的90%）所消耗的时间。最后，稳定性是指传感器随时间在给定环境变化里的基线和反应的程度。简单地说，对于微化学传感系统和宏观化学传感系统，都需要一个可以在给定环境中准确测定敏感种类的传感器，要求它在应用中具有足够强烈和快速的反应特性，而这些反应在其设计的工作寿命范围内不允许有较大的漂移。从应用的角度讲，找到一种可以提供所需求的灵敏度、选择性、响应时间和稳定性的合适的传感器材料通常是很困难的。

化学传感器的微加工所涉及的方面，远远不只是把一个普通尺度的传感器缩小这么简单。整个过程需要生产一种可作为可视的体颗粒传感材料，以便能够在需要进行小型化系统部分材料时进行制备。比如，一个可视的体颗粒化学传感器可以由粉末作为最初的原料，被置入一个颗粒导线中，然后在高温下烧结，以形成最终的传感器。然而，使用相同的初始材料，将材料置入衬底以形成更小或者更微观的传感器，通常都不具备可行性。确切地说，传感器材料的薄膜或者厚膜必须可以自淀积到衬底上，作为最低限度，还必须兼容传感器以及可以实现与

外界的连接。下面的带有传感器膜的衬底，在典型的颗粒传感材料的烧结中不会被留下来。

此外，对于具有表面传感性能的许多化学传感器，小型化的影响会非常巨大，而且会对传感器敏感性和反应时间方面带来重大改变。这些影响的一部分原因在于，传感器薄膜通常由溅射之类的工艺制得，工艺对材料特性的影响更大。薄膜材料的“表面-体积”比率的结果要大于体材料，因此，对体传感器影响程度很小的表面效应，却会对薄膜传感器带来很大的影响。这些情形会极大地影响传感器的反应。比如，当暴露在高温环境中的时候，氧化物会出现在传感器的表面。在体材料中，这些氧化物仅占有传感器体积的很小部分，而在薄膜材料里，同样厚度的氧化物却占有传感器体积的相当大部分。如果传感器的检测装置依靠体传导，这些氧化物就会通过改变传感器体积特性从而严重影响到传感器的反应。另外，薄膜传感器上的应力可以降低传感器的反应或者严重损害传感器的结构，而这在体材料上只会转变为较小的影响 [Hughes，1987；Hunter，1998]。因此，必须克服传感器技术小型化过程中出现的这些新技术挑战。

本章将探讨用于航空航天方面的微化学传感器技术的发展和应用，包括在恶劣环境下的操作以及具有前所未有的商业上的需求，因此具有一定的挑战性。11.2 节将会探讨化学传感器在三个重要航空航天应用上的需要：泄漏检测、释放检测以及火检测。在每一个应用里，基于 MEMS 方法的具体应用和特点都将被论述。每一个应用都具有许多结合化学种类测量方面的难题。不过，基于处理测量技术的开发仍是需要许多应用。11.3 节将会探讨三项通常用于化学传感器的基础技术在开发以下方面的应用：用于化学传感器的微制造技术、纳米材料和基于高温碳化硅的电子元件。11.4 节将会论述这些基础技术的应用，制备一系列的化学传感器：氢气（H_2）、氧化氮（NO_x）、氧气（O_2）、烃（C_xH_y）、一氧化碳（CO）和二氧化碳（CO_2）。接下来的两个小节将论述化学传感技术在航空航天应用中的集成、应用和发展趋势。

11.2　航空航天应用

航空航天应用对于化学传感技术的需求是很可观的。通常来讲，在航天器的应用上，化学传感技术有三种用途：①系统开发以及对传感器提供的不能进行飞行的系统信息进行地面测试；②飞行器健康监测（VHM），包括长期监测系统操作，以确定飞行器系统的健康（例如：发动机丢失性能、排放增加或者改进燃料系统中的泄漏）；③以由一个实时改变系统参数的传感器给出的反馈信息对飞行器进行主动控制（例如，由于传感器对排放的测量，燃料流向发动机的改变）。一个传感器可以被应用于这三个应用中，通过限定地面系统监测其飞行健康，并且通过这些实时信息进行对参数的操纵。这些应用在飞行器安全、性能和可靠性方面具有重大的影响。每一个传感器的设计都依赖于某项应用的需求。正如将要论述的那样，基于对温度范围、环境气体、妨碍气体等原因的考虑，丰富多样的传感器技术是十分必需的。比如，应用于大气环境气体泄漏地面测试的传感器技术就十分不同于惰性环境（无氧）中的泄漏测试。本章即描述了三种特殊航空航天应用中的需要，以及基于 MEMS 的技术如何通过检测基于地面的 VHM 应用（泄漏检测）、飞行 VHM 应用（火灾检测）以及全部三项航空航天应用领域：地面测试、VHM、以及主动控制的联合应用（排放物鉴测）来处理这些需要的。

11.2.1　泄漏检测

快速而准确地检测燃料泄漏对运载火箭的安全非常重要，其一项主要应用是检测太空飞

船发动和操作过程中伴随而出的低浓度 H_2。除非其位置可以迅速确定，氢气泄漏则会导致很危险的处境，而且也可能导致爆炸、延缓发射以及严重的成本消耗。1990 年的夏天，氢气在太空飞船里泄漏，导致其在发射台临时着陆，直到泄漏源被确认并修复。标准的泄漏检测系统是穿过敏感区域而连接到样品管阵列的质谱测量仪。由于气体是通过偏僻地定位于质谱测量仪的样品管从燃料管传送，因此质谱测量仪泄漏检测方法检测氢气的能力不仅受到各种环境因素的影响，而且还会有一定的时间迟滞。而由于燃料管经常被隔离物覆盖，所以精确的定位泄漏依然是个难题。从管道中的一次泄漏排放可以在隔离物里传播，并且会从不同于泄漏源的地方退出隔离物。从而，质谱测量仪泄漏检测方法不足以隔绝氢气泄漏的位置，而在航天飞机里造成一次延缓。在飞船里氢气泄漏检测所带来的问题仍然继续。在最近的 1999 年，STS-93 飞船即由于一次质谱测量仪泄漏检测系统中不明确的信号延迟了两天。飞船里的氢气泄漏检测系统必须加强，以增强安全，降低操纵成本。

然而，在 1990 年的泄漏中，没有商业化的且可以在太空应用上进行满意操纵的氢气传感器，这主要是由于传感器必需的操纵环境。氢气传感器必须能够通过最低爆炸极限（LEL）检测氢气自低浓度（$\times10^{-6}$范围），在空气中为 4%。传感器必须可以存留，而且功能更适宜，即使是暴露在 100%（体积分数）氢气中，也不发生损害或者标度漂移。此外，传感器应该可以暴露于从低温源释放出来的气体中，这可能会使传感器降温，从而使传感器输出产生漂移。从而，传感器温度测量和控制是十分必要的。由于传感器可能会在用氦气净化的区域中工作，所以在惰性环境中的操作也很必要。若要允许宇宙空间中的泄漏检测，在真空环境中的操作能力则是更加需要的。商业上可以获得的传感器，通常需要氧气（大气）或者湿气来进行操作，不能符合以上应用的需要（尤其是在惰性环境中的操作），因而新类型的氢气传感器的研究开发就启动了［Hunter，1992a］。

美国国家航空航天局积极致力于提高用于推进系统的燃料泄漏检测能力，其以实现一个基于 MEMS 技术的点接触式氢气传感器的自动化检测系统为长期目标。基于 MEMS 的传感器技术的应用使得传感器在制备中实现最小的尺寸、重量和能耗，在降低航天器的重量和能量需求方面获得收益。许多敏感区域的传感器具有测试氢气泄漏的量值、泄漏位置和“可视”化多路传输的能力。潜在的用途还包括将传感器放置在燃料线上、隔离物中以及穿过飞船中的舱。能否按照计划发射火箭是依赖于泄漏检测系统的，因为它可以监测火箭的关键区域并且在限制时间里自动锁定泄漏。这个过程结合泄漏检测和定位降低了成本和人力，并且全面提高了火箭的可靠性。

在运载火箭应用中，氢气并不是可能用到的惟一燃料。其他可以被运载火箭考虑的可能的燃料包括丙烷、甲烷、乙醇、以及肼。针对这些燃料的泄漏检测的传感器，将会用来满足许多和氢气传感器相同的需求：对可能存在于惰性环境或者低温环境中的燃料进行灵敏检测；可以在高浓度燃料中正常工作；最小的尺寸、重量以及能耗。在环境中以很小的比例存在着的动物排泄物中自然产生的甲烷气体，将增加某些应用中测量的难度。此外，适合于氢气检测的检测装置可能并不能检测甲烷或乙醇［Chen，1996］。肼是有毒的，这更进一步地增加了泄漏检测系统的重要性；燃料气体必须被检测，不仅仅是防止爆炸，也是为了人员的健康。正因如此，在 1990 年，尚没有氢气传感器技术可以满足运载火箭的安全应用要求，因此也就一直没有适合的用于氢气替代燃料的运载火箭的燃料泄漏检测系统。

11.2.2　火灾安全检测

在舰载商业飞机上的火灾检测对于避免灾难的发生是十分重要的。尽管目前小舱里备有较为可靠的火灾检测装备，但这对检验货物引起的火灾仍然是不够可靠的［Grosshandler, 1997］。在飞机里，对可能引起的火灾货物进行监测是必要的，而目前应用于许多商业飞机的火灾检测装备依赖于对烟的监测。这些烟检测器不是基于光学就是依靠离子颗粒。尽管已经有了很大的发展，但这些传感器仍然不能辨别伪警报，它们对于假警报的估计比例高达200∶1。由于在飞行中，一些货物存放于飞行工作人员不可到达的地方，因此就不可能实现可视化。伪警报的存在降低了工作于这些系统环境的飞行员的安全系数，并且还可能导致飞行员对并不存在的火灾警报作出错误反应，从而引起事故。这些错误警报可由许多原因引起，包括：湿度的改变，火灾检测器表面的收缩，由动物、植物或者其他货物舱的东西带来的污染。

另外，弥补常规的烟尘检测技术不足的独立火灾检测方法，比如对化学成分的测量预示火灾的方法，将会有助于减少假警报和增加飞行器的安全。尽管许多化学成分都能够预示火灾，其中两种特别敏感的是 CO 和 CO_2［Grosshandler, 1995］气体。对这些化学传感器的需求不同于那些泄漏检测和释放监测。这些传感器必须能经受 $-30\sim50℃$ 的温度范围、$18.6\sim104kPa$ 的压力、以及 $0\sim95\%$ 的相关湿度。不同种类的火灾原因将产生不同响应的化学信号［Grosshandler, 1995］；传感器必须能检测真正出现的火灾以及必须不被由货物中存在的成分所产生的气体所影响，反应必须快速、可靠，并且能够将相关信息提供给飞行员。

基于 MEMS 的用于火灾检测的化学传感技术的应用将会类似于前文所述的泄漏检测；许多传感器遍布敏感区域，可发送出火灾化学信号及其位置的指示。类似于泄漏检测应用，这个系统应当越小越好。传感器系统越大，能用来防止在货物舱里的传感器就越少，就越有可能因为它们深入舱中而失效。最理想的是能拥有一个多功能传感阵列，它可以给出判断当前火势的所有必须信息，而且还可以简单的方式集成到已存在于货舱的火灾检测系统上。

11.2.3　发动机排放物检测

美国国家航空航天局的一个目标就是将未来的航空器排放物大大缩减。控制这些来自航空器发动机的排放物，在下一代的发动机开发过程中占有很重要的位置。原则上，发动机排放物是可以缩减的，只要发动机的排放物能够被实时监测，就可以通过信息反馈来调整发动机的燃烧进程。这个主动的燃烧控制也依赖于控制该燃烧进程的驱动的开发，就像通过一个控制系统来解释传感数据，并且进行适当的发动机参数调整。监测发动机产生的排放物的种类和其数量的能力，对决定发动机的操作也是十分重要的。比如，通过监测发动机产生的排放物和通过根据先前发动机性能中的文件改变而相关地去改变排放物的产生，发动机组分的长期退化就会被监测。如果开发出这样的一个排放物监测系统，那么可实现的最初用途在发动机开发阶段对排放物进行测量。

几乎没有可用的商业传感器能够测量发动机排放物的原位成分。恶劣环境，比如高温下，接近发动机反应室的固有条件使得大多数传感器都无法工作。在传感器技术中，一个值得注意的特例是已经商业化的可用的正在被用于汽车发动机的氧气传感器［Logothetis, 1991］。这个传感器，基于二氧化锆（ZrO_2）的特性，已经被用来减少汽车发动机的排放物。然而，可比较的其他成分的气流传感器就不曾有了；高灵敏的对于氧化氮、氢气和肼的排放监测不适合点接触式的离发动机很近的传感器。而传统的基于 ZrO_2 的传感器也具有在

尺寸、重量和能耗需求方面的灵敏限制，这阻碍了它的一些应用。

因此，用于飞行发动机的排放监测的新型传感器的开发是必要的。而大尺寸的放置在发动机流中的传感器的特有难点包括：①增加了发动机的重量；②如果传感器由于它们的尺寸而改变位置，那么指出在特定位置的化学信号的精确能力得到减弱；③更加紊乱的数据来自发动机气流中的阵列，更多的冲突来自发动机中的气流；④如果传感器阵列被从测量单元中移开并被发射出发动机，就会造成更大的发射体。因此，基于一个排放气体传感器阵列的尺寸应该尽可能小的要求，MEMS 技术成为最佳的选择。

用于排放检测应用的传感器所必须承受的操作环境完全不同于运载火箭发射泄漏应用的环境。这个传感器必须操作在高温环境下，而且能有效检测出低浓度的气体。尽管 NO_x的测量在那些应用中十分重要，但存在于排放气流中的其他气体的测量，比如对 C_xH_y、CO、CO_2和 O_2等的测量也是非常敏感的。表 11-1 提供了部分列表，由格伦南微系统动议（Glennan Microsystems Initiative，可查看更多信息）识别，是气流排放中的敏感气体。测量范围依赖于化学成分和发动机，但是通常对于 NO_x和 C_xH_y的检测参数必须在灵敏度为 $5 \sim 10 \times 10^{-6}$，CO 为 50×10^{-6}，O_2从 0 到接近 25%，CO_2为 2% ~14%。这样宽的检测范围需求要求了几种类型的传感器工艺，每一种都应该具有稳定、或者至少可预测的长期稳定的性能。在此应用上只有有限的几种传感器，因此，新的传感器技术在此应用上是非常需要的。

表 11-1　经由格伦南微系统动议确认的排放气流中的部分敏感气体

化学成分	深度范围
CO	$50 \sim 2000 \times 10^{-6}$
CO_2	2% ~14%
NO_x	$10 \sim 2000 \times 10^{-6}$
O_2	0 ~25%
C_xH_y	$5 \sim 5000 \times 10^{-6}$

11.3　传感器制备技术

为了满足在由 11.2 中所描述的航空航天应用上化学传感器的需求，新一代传感器技术的开发是十分必需的。在美国国家航空航天局格伦研究中心（NASA GRC）和美国西储大学（CWRU）已经进行了用以满足这些需求的对化学传感器技术的开发，基于最近发展在三个技术领域：①微机械加工和微制造工艺，以制造小型化的传感器；②纳米晶体材料可开发传感器，以提高稳定性和更高的灵敏度；③碳化硅（SiC）半导体材料技术的出现，以提供电子器件并且传感器可以在高温下工作。本章将会对这些技术给出摘要性的概括，11.4 节会论述化学传感器技术的发展和应用。

11.3.1　微制造和微机械加工技术

微制造和微机械加工技术源自半导体工业的高级部分［Madou，1997］。很多重要的硅基微制造过程都因为集成电路（IC）工业而发展了。在多种多样的技术过程里，印刷缩影、薄膜镀金、光刻定型以及化学刻蚀都被广阔地使用到化学传感器的应用中。这些进程可以进行可视化传感器结构的制造。目前通过利用半导体技术在一块晶片上批量制造大量传感器的能力（也以批

处理而闻名），可以大大降低单个传感器制备的成本。以相同的工艺步骤制作出的极大数量的传感器，在具有高重复性。在实现更小的传感器尺寸的同时也获得了更优的传感器性能，尤其是在低浓度状态下测量时，传感器的小表面区域允许更小数目的分子更大相关地影响传感器的输出。

然而，这些步骤生产的二维平面结构限制了其应用。通过结合这些步骤与微机械加工工艺，也能够制作出三维结构来，从而满足具有更广范围的化学传感器技术的应用。微机械加工技术通常被定义为同时使用体加工和表面加工工艺来制作三维微机械结构的方法。这些用于微机械加工制造中的技术包括化学各项异性和干法刻蚀、牺牲层方法和 LIGA（光刻、电铸成型、注塑）。化学各向异性刻蚀是一种依赖于衬底晶向的刻蚀过程。对于硅刻蚀，氢氧化钾（KOH）和氢氧化四甲铵（TMAH）溶液是最常见的刻蚀剂。干法刻蚀步骤包括离子研磨、等离子体刻蚀、反应离子刻蚀和反应离子束刻蚀。这些干法刻蚀步骤并不受晶体结构的规定和限制。LIGA 技术已经用于制作高质量外形比率的多元结构［Madou，1997］。

牺牲层技术使用的是一层淀积的下层薄膜，该薄膜可以用化学方法移除。这项技术可以用于制作腔电极结构，以保护传感器元件的完整性。对于许多应用，温度控制都是必需的。一个微加工的加热元件和一个温度检测器的合并可以反馈控制对温度的操纵。在这些微结构中，是需要一个小的热质量块以减少热损失和热能消耗的。通过微机械加工技术可以完全获得一个小的热质量块，如选择性的移除下层硅衬底，产生一个悬浮的膜结构。这层膜结构位于传感元件的下方，与一个加热器和一个温度检测器集成而共同构成传感器的一部分。它具有小的热质量块，而且能够在很低的热损失和能量损耗水平下快速达到热平衡，从而成为一个具有较强性能传感器平台。牺牲层技术也可以用来制造一个腔结构，该结构通过包围传感器而保护传感元件的完整。

MEMS 的步骤允许批量制备最小的尺寸、重量和特定能耗的传感器。这个传感器步骤可以用硅来进行，或者作为承载结构的衬底或电路一部分的半导体元件。任何与 IC 工艺兼容的材料都可以替代硅作为衬底。然而，微机械加工中硅的替代材料（如陶瓷）被开发得很少，因为制备相同的结构经常需要用到不同的步骤。

11.3.2　纳米材料

纳米晶体材料是一种晶粒尺寸小于 100nm 的材料。纳米晶体材料具有一些超越传统材料的内在优点，包括在高温时升高的稳定性和灵敏度。提高的稳定性是因为其机制里包括材料晶粒的成长，纳米晶体材料不使用微米或者更宏观尺寸晶粒的材料。从而，纳米晶体材料比传统材料具有更高的稳定性。晶粒边界退火产生的长时间加热将使气体敏感材料，比如氧化锡（SnO_2）中的特性发生漂移［Jin，1998；Hunter，1992a］。该漂移导致传感器的输出随着时间的改变，并且降低了传感器灵敏度。纳米晶体材料的使用，比如纳米晶体 SnO_2，可以使传感器材料在长期操作中的性能更稳定。纳米晶体材料，如 SnO_2的检测机制依赖于晶粒边界的数量［Hunter，1992a］。而纳米晶体材料因具有更高密度的晶粒而具有更高的灵敏度。然而，虽然纳米材料作为传感器材料具有优点，但它们能否应用于传感器平台上，仍取决于能否以与传感器其他元件的加工步骤相兼容。

11.3.3　基于碳化硅的高温电子元件

目前，基于碳化硅的半导体电子器件的研发已经开展。由于其宽能带和低本征载流子浓

度的特点，SiC 作为半导体能够比硅半导体更有利于在高温环境下工作。SiC 目前已经被商业化，其过程中出现的问题正与 SiC 器件制造中的问题一同进行解决 [Neudeck，1995；Neudeck，2002]。

碳化硅以多种不同的晶体或多晶体结构形式出现，每一种结构都具有本身的特性。在许多器件的应用中，碳化硅特殊的高击穿场（为硅的五倍）、宽能隙（为硅的两倍）以及高热导（为硅的三倍）都极大地增强其性能。而且，它还具有其他优良的材料特性，比如机械刚度。因此，SiC 被认为是一种适用于各种恶劣环境中的优质材料。

在潜在的应用和系统中，碳化硅以其在极端环境中工作的能力而被期望于使现有水平获得显著的改进，包括：①大幅度改进高电压配电，以用于公共电压分配；②更强的微波电子组件，以用于雷达和通信；③电子组件、传感器以及用于使喷气飞机和汽车发动机更有效地燃烧和清洁燃烧的控制。作为半导体，SiC 另一个主要的潜力应用是用于气体传感结构中。整套用来生产基于碳化硅的气体传感器的方法在 11.4.4 节中有所论述。

11.4 化学传感器开发

正如先前的章节中所讨论的那样，航空航天应用的需求促使新一代化学微传感器技术的开发。传感器设计和传感方法极大地依赖于应用，而应用需求其实是具有一些共同点的：

1. 最理想的气体检测是应该可以进行原位检测的。因此，传感器能够在应用环境里进行操作是十分必要的。
2. 传感器必须具有较小的尺寸、重量以及能耗，这样才能使多重传感器组能够放置在许多位置，而不带来额外的，例如机器重量或者能耗上的大幅度提升等问题。
3. 理想情况下，应该可以便于使许多传感器放置于一个给定区域，并且以测量反馈的结果作为对硬件和软件的监测。这个进程将会允许对区域的精确监测，并可以通过来自传感器阵列的决定信号来进行调整，比如，泄漏或者火灾的位置。

这一章节将要论述 NASA GRC 和 CWRU 通过微制造技术、纳米材料和碳化硅半导体技术而进行的开发 H_2、C_xH_y、NO_x、CO、O_2和 CO 传感器的工作。三种不同的传感器平台得到应用：肖特基二极管、电阻器以及一个电化学单元。这个硅基氢传感器的开发已经到了较为成熟的阶段，然而其他传感器的开发却仍然徘徊在论证阶段到原型设计阶段的过程中。Makel 工程有限公司（Makel Engineering, Inc. MEI）已经在的特殊应用中，将传感器技术与硬件和软件的集成，并以系统来验证。

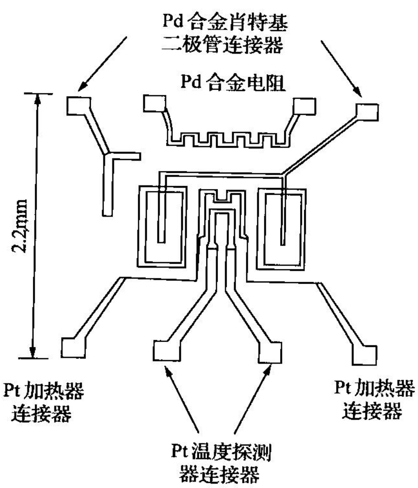
11.4.1 硅基氢传感器技术

航空航天泄漏检测应用中的氢气检测只是探讨了大范围浓度条件下，从 $\times 10^{-6}$级别到 100% 氢气惰性环境下的传感器的要求。传感器类型在这些环境中是受限制的，很难找到完全适应这种应用的传感器。举例来说，金属薄膜会根据其在氢气中的暴露程度而改变电阻，它在相称压力为 $H_2:(P_{H2})^{1/2}$时，具有最优的反应。归因于传感器检测装置，它因移入至金属体的氢气而改变了金属的体电导率 [Hunter，1992b]。这个结果对于低氢气浓度是低敏感的，但是却是关于很宽的氢气浓度范围的连续反应。相反的，由金属与半导体接触而组成的（MS）、或者由金属与非常薄的氧化膜再与半导体接触而组成的（MOS）肖特基二极管，都

具有巨大差异的检测装置。对于氢气检测来说，金属，例如钯（Pd），是敏感的。对于 Pd-SiO_2-Si 肖特基二极管，氢气分离在钯的表面，并且扩散到 Pd-SiO_2 分界面，影响了 MOS 系统的电特性，这会使氢气对二极管电流造成指数影响 [Lundstrom，1989]。

指数影响如同传感器的饱和性质，对低浓度气体具有更高的灵敏度，而对高浓度气体则会降低灵敏度。因而，通过联合一个电阻传感器和一个肖特基二极管，对敏感范围的氢气的传感检测就可以完成了。并且，温度控制对于这两个传感器类型的精确读出是十分必要的。基于 MEMS 的技术可使两个传感器的制作都集中在一个由温度控制的有限区域里，并且能够实现传感器的最小的尺寸、重量和能耗。

NASA GRC 和 CWRU 已经开发了钯合金肖特基二极管和电阻在硅衬底上的氢传感器。钯合金比纯钯具有被高浓度氢气损坏后的更强的恢复性 [Hughes，1987]。尽管传感信号因氧气的存在而受到极大影响，但传感器并不需要氧气来实现功能。NASA GRC/CWRU 用铬化钯（PdCr）合金进行设计，是利用了其可以经受住暴露于100%（体积分数）氢气中的能力 [Hunter，1998]。传感器结构如图 11-1 所示，其中包括了全部被集成在同一芯片上的一个 PdCr 肖特基二极管、一个 PdCr 电阻、一个温度检测器以及一个加热器。传感器的尺寸约为每边 2.2mm。肖特基二极管和电阻传感元件的集成使传感器具有了较宽的监测范围；肖特基二极管提供了氢气由低浓度直至约 1%（体积分数）的敏感检测，而电阻器提供了从 1% ~100% 氢气浓度的敏感检测。然而，如果传感器仅仅是暴露在低浓度氢气中，则肖特基二极管结构可以使用另一种不同的合金，银化钯（PdAg）以达到更高灵敏度。



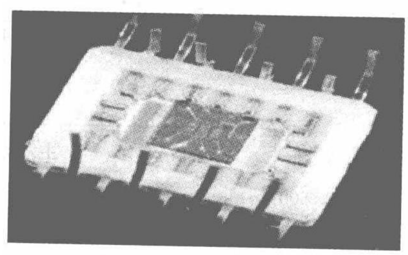


图 11-1　硅基氢传感器的示意图和照片。Pd 合金肖特基二极管（矩形区域）对称的位于 Pt 加热器和温度检测器的每一边。Pd 合金肖特基二极管用于低浓度测量，而电阻器用于高浓度测量

同时使用 PdCr 和 PdAg 合金的基于 MEMS 的氢传感器已经被应用示范：这些传感器已经用于福特汽车公司（参见下面的商业应用章节）的装配线以及航天飞机上，它们也被用于 NASA X-33 飞行器试验的安全系统和国际空间站的水净化系统。在提供信号和控制传感器温度的传感器中也已经包含了支持的软件和硬件，并实现传感数据记录 [Hunter，1998；Hunter，2000]。每一个应用都针对不同的需求，从传感器到所支持的硬件和软件的整个系统，MEMS 传感器凭借着这些支持和封装上的双重优势必将引起广泛的重视。

这个完整的氢气检测系统（包括一个芯片上的两个传感器以及支持的电子原件）应用在航天飞机的 STS 95 任务上（于 1998 年 10 月发射），并再次应用在 STS 96 上（于 1999 年 5 月发射）[Hunter，2000；Hunter，1999a]。氢气检测系统被安装于飞机的尾部主要引擎舱，并且被用于监测该区域的氢气浓度。目前，在发射前使用的是质谱测量仪监测这个尾部舱的氢气浓度，而在发射后使用的是“捕获瓶”。最开始时，这些“捕获瓶”内部是真空的。在飞行过程中，捕获瓶在有烟的环境下在一个极短的时间内打开，而捕获到尾部舱中的气体。在不同的从起飞直至返回地球的时间段里，多个该类瓶子依次打开；通过分析它们记录的内容来决定气体在尾部舱中的时间。然而，这个信息只有在飞行之后才能得到，并不能用来实时监控飞船的状况。

STS 95 任务中的数据如图 11-2 所示。氢传感器的反应与质谱测量仪以及从捕获瓶中获

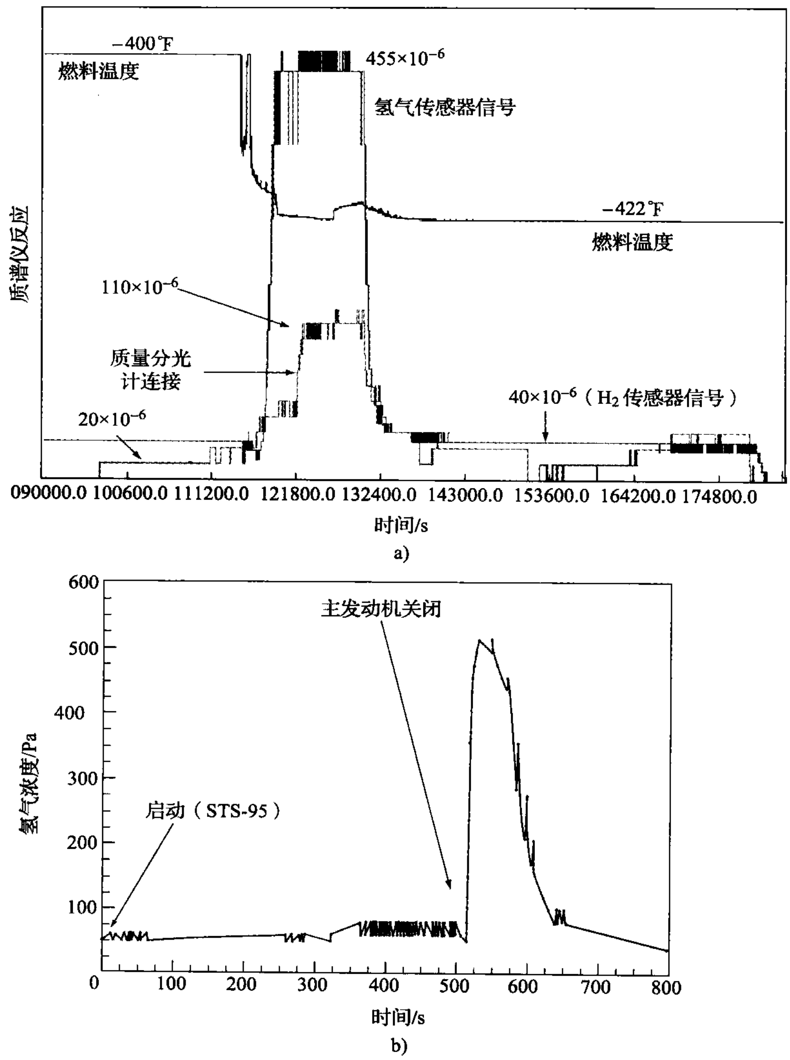


图 11-2 在太空船尾部舱中的基于 MEMS 的 PdCr 氢传感器的反应

a）在向发射台上装载液体氢的过程中，对比于质谱测量仪的反应。此时表，以秒钟计时，是涉及航天器监控系统的时钟 b）在飞行发射过程中所记录的数据。此时表，以秒钟计时，是指发射后的计时

取的信息进行了比较。在地面检测时期，氢传感器（肖特基二极管）的反应与质谱测量仪进行比较。传感器和质谱测量仪的输入被锁定在尾部舱的不同点上。结果如图11-2a所示，此处氢传感器信号、质谱测量仪信号以及氢燃料线温度都被显示成随时间变化的函数。燃料线温度的下降符合于燃料发生流向飞船氢气罐。开始加燃料的时候，氢气浓度的一个小小的升高同时在氢传感器和质谱测量仪上显示出来。经过最初的信号之后，氢气浓度同时在氢传感器和质谱测量仪上显示有所下降。总的来说，氢传感器的反应看上去基本持平于质谱测量仪，但是却具有更强的信号量和更快捷的反应速度（可能是由每一次与氢气源有关的测量器件相关位置所引起）。这个结果是作为一个传感器监视密封舱的情况；采用一系列MEMS的传感器就可以全面检测和定位密封腔中气体和流量的分布。

发射飞行阶段中氢传感器的反应如图11-2b所示。传感器没有产生重要的反应，直至飞船的主发动机被关掉。与此时相近，能观测到一次氢气浓度中数据的突起，是随着时间退回到基线标准而降低的。这些结果可以一致认定，是未燃烧燃料在发动机切断后，从发动机进入尾部舱的很小浓度的泄漏。这些观察也一致符合那些对于捕获瓶成分的分析。此外，微传感器方法的优点还在于对密闭舱里的氢气监测是连续的，而且原则上可以用于对航空器飞行的过程进行实时有效的监测。

11.4.2 纳米晶体氧化锡薄膜用于NO_x和CO的检测

NO_x和CO的检测可以用纳米晶体SnO_2材料淀积在一个微结构或者微机械加工的衬底上得以实现［Hunter，2000］。衬底既可以是硅也可以是陶瓷。图11-3所示为以硅作为衬底的传感器的基本结构。它由硅和玻璃两种成分组成，并通过键合技术形成。该微加工步骤可以使传感器具有很小的尺寸，同时具有低的热损失和最小的能耗。通过把传感器的不同部分（温度检测器、加热器、气体传感单元）淀积在一层横膈膜的区域上的办法，能耗可以进一步降低。这个步骤使传感区域的热量达到最小，从而同时降低了热能耗和达到热平衡所需的时间。衬底是0.15mm厚的玻璃。玻璃的一边是加热器和温度检测器，溅射的铂与另一边相

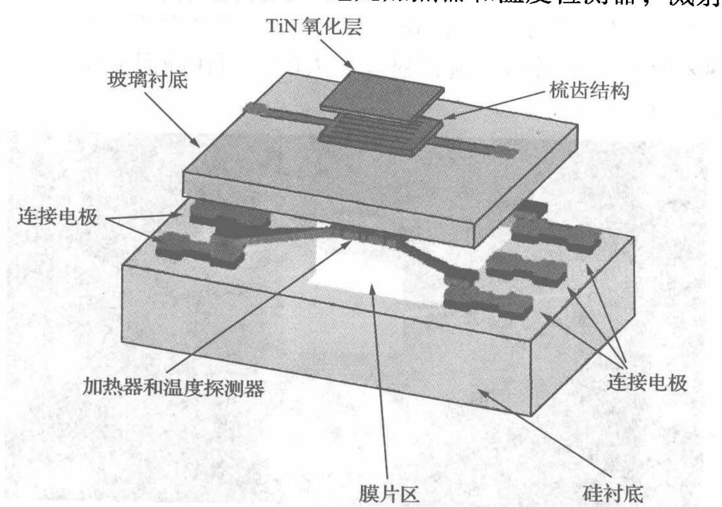


图11-3 硅衬底上基于SnO_2的传感器结构。传感器封装部分具有硅和玻璃成分，并且包括一个铂温度检测器和加热器

互以梳齿的方式进行交叉。梳齿的宽度以及之间的距离都是30μm。传感器尺寸为每边约300μm，高度为250μm。

通过溶胶-凝胶技术，氧化锡被制备在穿过梳齿的部分［Jin，1998］。凝胶中含有的纳米氧化锡晶粒分子被涂抹到衬底上，而且通过传统光刻方法利用梳齿区域图形来形成图案。这层膜随后进行烧制，生成一层纳米晶粒氧化锡膜，其传导率通过梳齿进行测量。烧制的纳米晶粒氧化锡膜的样品如图11-4所示。每一个氧化锡晶粒的尺寸相当于晶粒粗糙等维间的10nm孔隙。通过梳齿电极对氧化锡传导率的改变得到了测量，并且相关于CO和NO_x的浓度。对NO_2的检测已经证明可以在360℃降低至5×10^{-6}等级，此时灵敏度在低ppm等级以十分稳定的反应达到最高［Hunter，1999a］。对CO的检测也已经得到类似结果［Jin，1998］。

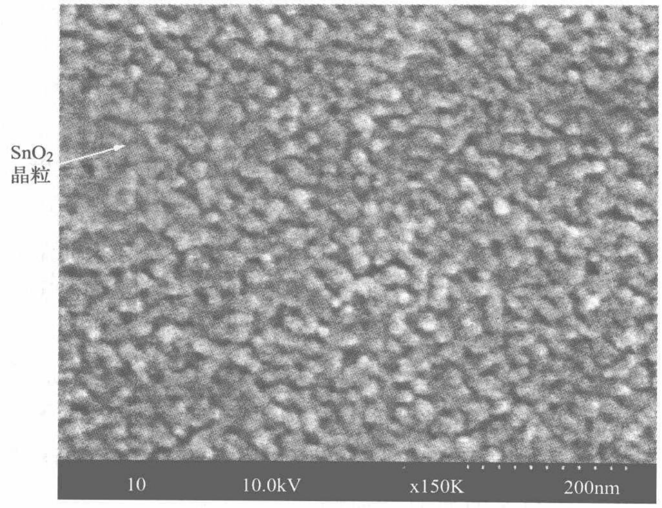


图11-4 700℃退火1h后的纳米晶体SnO_2。每一个SnO_2晶粒大小为10nm

在这项开发工作中的两个主要成果是优化了SnO_2对特定气体的反应，以及稳定SnO_2使之能进行长期、高温的工作。对SnO_2的掺杂可以同时改进传感器对于特定气体的选择性［Jin，1998］与传感器的稳定性。例如，内含铂已经被证实可以改进对CO的灵敏度，而内含SiO_2已经被证实可以极大降低SnO_2的晶粒生长［Hunter，2000］。此项工作的另一个目标是为了其他应用而能够在替换衬底上生长纳米晶粒氧化锡薄膜。比如，淀积在硅衬底更适合于火灾检测应用。如图11-5所示，淀积在陶瓷衬底更有效于排放传感应用。梳齿的构造、温度检测器和加热器是很容易转移到陶瓷衬底上去的，而在高温应用下的微机械加工和衬底键合就十分具有挑战性。

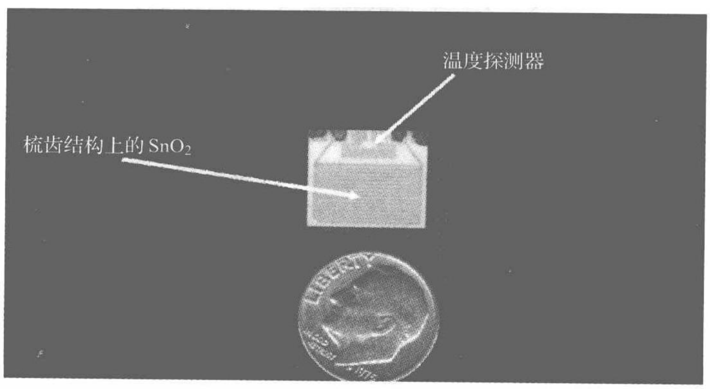


图11-5 用于高温工作的在陶瓷衬底上制造的基于氧化锡的传感器。所示为上面淀积了氧化锡的叉指和温度检测器。加热器在陶瓷衬底的另一边

基于氧化锡的 NO_x 传感器已经在一个陆基涡轮发电机中进行了测试。传感器是在氧化铝衬底上制造的，如图 11-5 所示，并且被放置在发动机排出气流的区域里，以使其能准确经过传感器。配套电子元件被放置在与传感器靠近且温度低一些的区域。这些通过传感器的气流温度接近 350℃，而传感器的温度是由内置的温度检测器和加热器来维持的。传感器的反应与一个工业标准连续排放检测（CEM）系统进行了比较，后者也同时进行着 NO_x 排放的测量。如图 11-6 所示，传感器最开始在大量的 NO_x 中达到了饱和。通过对传感器区域的气流用 18 倍的空气（即 18 份空气：1 份排放气体）进行稀释，就进入了传感器的检测范围。发动机的负载也升高了，相应地增加了 NO_x 的排放。这个过程同时被微加工的传感器（见图 11-6）和 CEM 测到，两个输出吻合良好：传感器测量 NO_x 为 540×10^{-6}，而 CEM 测量结果为 593×10^{-6}。结果表明以基于 MEMS 的化学传感技术来替换大的 CEM 系统，是非常可行的。

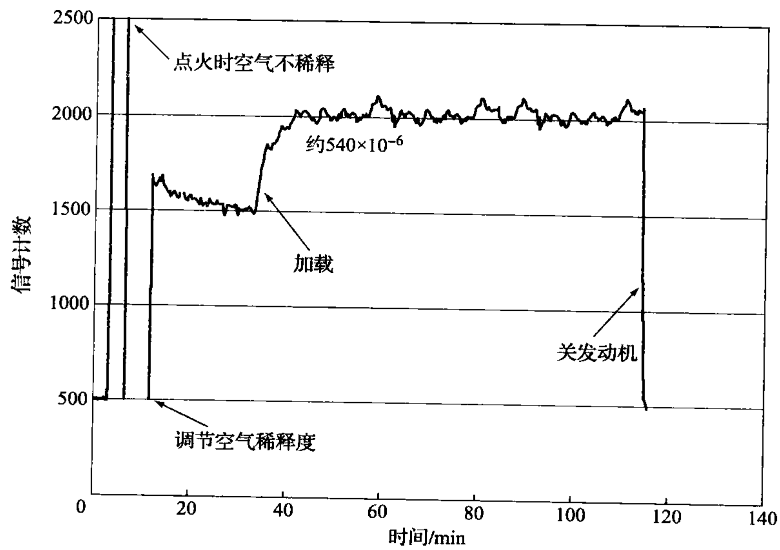


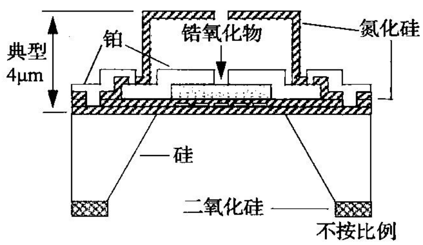
图 11-6　基于 SnO_2 的 NO_x 传感器在一个陆基涡轮发电机的排放测试中的反应。为了避免传感器饱和，排放气体在测试的开始就被 18：1 的空气稀释了。传感器的输出由配套的电子元件以信号处理过程进行显示

11.4.3　电化学单元氧气检测

微型氧气传感器已同时应用于燃料泄漏检测和 11.2.3 中控制汽车排放中。典型的商业化氧传感器是以 ZrO_2 作为固体电解质，而以铂作为阴阳极的电化学单元。阳极暴露气体中，通常是空气，而阴极暴露在需要检测的气体中。氧化锆在 600℃或更高温度下成为 O-的离子导体。氧化锆的这一氧离子导体特性意味着单元的电化学电势可以用来在高温下测量环境中氧气的浓度［Logothetis，1991］。然而，在这种电势模式下对这些可用的商业化传感器的操作限制了氧气检测的范围。这类传感器在氧的组分接近零的时候最灵敏，但是在高一点的氧浓度下，灵敏度就大打折扣。此外，目前这类传感器的制作过程用到 ZrO_2 的烧结工艺，不仅成本很高，而且传感器的完全封装部分又需要高达几瓦特的能耗。

此处所描述的研究目标是要开发一种使用微制造和微机械加工技术的 ZrO_2 固体电解质氧传感器。正如先前章节所提到的那样，氧气的出现经常影响 H_2、C_xH_y 和 NO_x 传感器的反应。在氧气浓度不断改变的环境里，对氧气浓度的精确测量会帮助其他传感器获得更优的反应质量。因此，氧传感器与其他微气体传感器相结合，可以优化排放检测的能力。

微氧传感器设计的剖面示意图如图 11-7 所示。正如 11.4.2 中所论述的那样，使用微加工技术，将传感器组件制作在微机械加工的横隔膜区域上，可以使传感器缩小尺寸、减小能耗以及缩短达到热平衡的时间。工作在电流模式（电流测量）时，单元的电流对于周围氧气的浓度是线性的。相比于电压模式，对氧气浓度的线性关系极大地提高了氧传感器的检测范围。可以通过微加工来实现以一个带有明显小孔的空腔结构来覆盖传感区域。小孔提供了控制氧气扩散的路径，这对于电流测量是十分重要的。一个过滤器也将被安放于传感器周围，以减少气流并提供保护。正如本章绪论部分所论述的那样，一个宏观器件的基于 MEMS 微结构的翻版，其难点并不仅仅在于如何减小宏观结构的尺寸。比如，微型氧传感器的制造就是一项重要的技术挑战，其中的许多难题在宏观传感器结构的制作过程中是不会遇到的 [Ward，2002]。这些挑战包括不同层之间以及与衬底之间的支持、层之间的针孔电子泄漏以及由加热传感器至高温所引起的扩散效应。氧传感器已经进行了全面的测试，而在设计上更深一层的提高也已经纳入计划。



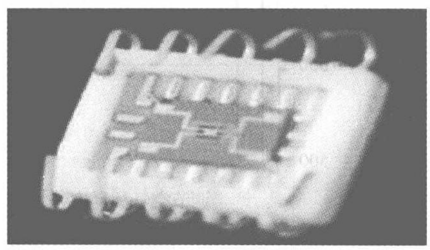


图 11-7 微加工电流氧传感器的结构以及一张传感器无保护孔封装的照片

11.4.4 基于碳化硅的氢检测和烃检测

氢传感器和烃传感器都由碳化硅半导体开发而成，用以满足泄漏检测和排放监测应用中的需要。正如 11.4.1 中所论述的硅基系统，基于碳化硅的肖特基二极管并不需要氧气来进行操作。硅基肖特基二极管传感器被硅低温操作（必须低于 350℃）的半导体特性所限制，与之相反，碳化硅可以作为半导体材料而工作在足够高的温度环境里（至少 600℃），从而实现对烃或者 NO_x 的检测。这个性能开启了在发动机里使用基于碳化硅的气体传感器来进行排放传感的应用。经过 GRC 和 CWRU 在高温方面的开发，基于碳化硅的用于恶劣环境的气体传感器已经集中于对稳定的、具有气体敏感性的肖特基二极管的开发。肖特基二极管传感结构的主要优点在于它的高灵敏度，这在已被检测为浓度很低的（见表11-1）排放传感的应用中是极为有用的。

基于碳化硅的肖特基二极管检测装置类似于硅基二极管，详见 11.4.1 的论述。对于氢气来说，检测装置包括将氢从催化金属的表面上分离的过程。氢原子迁移到金属和绝缘体或者金属和半导体的接触面上，形成一个偶极层。给定固定的正向偏置电压时，这

个偶极层就影响二极管的势垒高度，产生电流对于势垒高度改变的指数变化的结果。这个效果的量级可以关联于此时在周围环境中氢气和其他气体成分（特别是氧气）的数量。如果传感器操作的温度足够高，以使氢气产生氢原子，那么就可以使对于烃这类气体的检测成为可能。氢原子和氢分子对传感器输出结果的影响都是相同的［Baranzahi，1995；Hunter，1995］。

碳化硅作为肖特基二极管气体传感器的半导体，其主要优点如图 11-8 所示，展示了 Pd/SiC 肖特基二极管对烃、360×10^{-6}丙烯等在氮气环境中与温度相关的零偏置电容反应［Chen，1996］。传感温度以 100℃的步长从 100℃升至 400℃，对传感器的反应进行了同步观察。在给定温度里，传感器暴露在空气中 20min、氮气中 20min，含有 360×10^{-6}丙烯的氮气中 20min、氮气中 10min、最后空气中 10min。如图 11-8 所示，传感器的特性有两点值得注意之处：首先，空气电容的基线在 100℃和 200℃之间并无改变，但当温度升至 300℃时出现了一个轻微的下降，这表明在 200℃以上温度时，温度对影响二极管电特性的化学反应的依赖性。图 11-8 清楚地显示了传感器对 360×10^{-6}丙烯的反应量级很大程度上依赖于工作温度。传感器 100℃的工作温度太低而不足以使丙烯脱离钯的表面，所以器件没有任何反应。其余 200℃、300℃和 400℃的曲线显示温度的提升增加了传感器对丙烯的反应。在任何这些高温条件下丙烯的存在都能得到检测，在此项研究中来看，200℃是最低的工作温度。既然硅的长期操作温度通常要低于 200℃，这些结果进一步说明了使用碳化硅比使用硅在气体传感应用中的重要性。

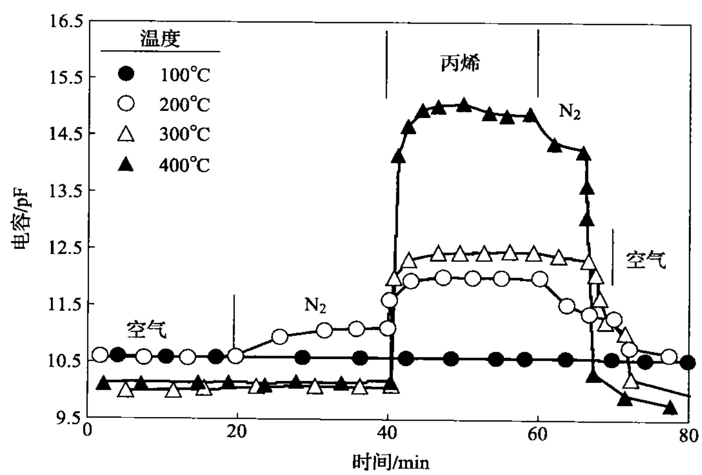


图 11-8 在几种气体中 Pd/SiC 肖特基二极管的零偏置电容对温度的依存关系。可以看出传感器对丙烯的反应具有最低限度温度（约 200℃），并且受温度的影响较大

目前已经研究了几种基于碳化硅的肖特基二极管结构。其中两个 MS 结构的例子是钯-碳化硅（Pd/SiC）和铬化钯-碳化硅（PdCr/SiC）。100×10^{-6}的氢气和烃无论在惰性环境还是有氧环境里，其检测都十分灵敏。Pd/SiC 传感器反应要受到延长的 400℃高温加热所影响，而 PdCr/SiC 的结构显示具有相同的灵敏度，却更加稳定［Hunter，1997］。性能上的差异显示其与硅从 SiC 衬底至 PdCr 迁移率的降低以及与金属表面上形成二氧化硅更少有关。普通的 SiC 表面会带来高密度的瑕疵［Hunter，2004］，最近的研究表明，在制备化学传感

器中使用平坦 SiC 的半导体表面要优于普通的 SiC 表面。用于持久高温工作的碳化硅的金属接触，不论是化学传感器还是电子元件连接，都将是继续研究的领域。

第三种结构包括将化学反应氧化物向基于碳化硅的肖特基二极管结构里的合并[Hunter,1997；Hunter，1999b]。各种材料，比如 SnO_2这样的金属氧化物，在高温下对 C_xH_y和 NO_x都是敏感的。这些材料可以被作为传感组件整合到 MOS 结构中去。与硅不同，基于碳化硅的器件可以在足够高的温度下进行工作，以使这些材料成为对如 C_xH_y和 NO_x一类气体的敏感材料。高温操作直接导致气体传感器产生了不同的新类型，金属活性氧半导体结构（MROS）。这种基于碳化硅的结构的潜在特性包括：①传感灵敏度的增加，这是由于二极管对气体反应的响应既通过催化金属也通过活性氧化物；②改进的传感器稳定性，这是由于气体活化氧可以作为金属和碳化硅之间的屏障，这潜在地帮助了传感器结构在高温下并不退化，反而使之稳定；③改变传感器选择性的能力可以通过改变活化氧的成分来实现。这种 MROS 的方法已经由一个由 SnO_2 薄膜组成的 $Pd/SnO_2/SiC$ 结构得到证实，表现出可以提高稳定性，并且比 Pd/SiC 结构具有较大不同的反应。此外，淀积 SnO_2 的表面排列和制造环境也影响了传感器的反应。多种氧化层已经被提议用于生产不同选择性的基于碳化硅的肖特基二极管，这可以提高对指定气体浓度的选择性（见 11.5.4 节）。

基于碳化硅的传感器在高于 300℃环境下操作的封装的研究也是一个很活跃的研究区域。例如，300~400℃以上的温度将可能是最优测量，如丙烯和甲烷的气体的必需条件。和 11.4.2 节中介绍的可以直接淀积入基于 MEMS 结构里的 SnO_2 不同，基于碳化硅的传感器是单独制造并封装的半导体芯片。封装的种类依赖于应用。对于室温环境下的泄漏检测应用来说，关于传感元件的工作温度高于环境温度的难点在于，需要相当大规模的能量（差不多几瓦特）来完全加热传感元件。这样要达到最优传感温度所要求的能量可能会限制传感器在一些方面的应用。在这些应用里，一条减小加热元件所需能量的途径是将传感器装入到基于 MEMS 的封装里，以使传感器热量分立，并且降低热量集中。早期原型的基于碳化硅封装传感器在 Hunter 那里有所论述（1999b）。对于排放应用，其目标是在保持与外界连接的同时封装传感器，以使之工作在高温的发动机环境中。从而，使得 SiC 的电连接达到稳定和对高温下的电绝缘进行整合这样的问题都是十分重要的。碳化硅的微加工过程，例如正在开发如何以在硅结构中同样的方式形成横隔膜结构，以降低传感器的热传导和功耗。在本书的其他部分有更详尽的论述（见“碳化硅体微加工深反应离子刻蚀”一章）。

11.4.5 基于 NASICON 的 CO_2检测

二氧化碳的检测类似于氧气检测，可以通过固体电解质来完成。然而，不同于氧离子检测所用到的氧化锆，二氧化碳传感器的固体电解质是纳超离子导体（NASICON）。NASICON 是一种由 $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$组成的离子导体。当与辅助的电解质 $Na_2CO_3-BaCO_3$在一起时，NASICON 可以很高的选择性检测 CO_2。溶胶凝胶过程可以用来综合 NASICON 电解质［Yang，2000］。在一定浓度范围里，检测 CO_2的能力已经得到证实［Hunter，1999a］。微传感器结构与图 11-7 所示的类似，这可以方便地与其他传感器，例如 CO 传感器，以封装相集成。对于小型化的 CO_2传感器来说，这种材料系统应用的最大挑战是需要将 NASICON 和 Na_2CO_3 -

$BaCO_3$都集成在基于 MEMS 的结构里，并且消除由工作中电解质化学平衡的损耗引起的传感器反应漂移［Xu，2004］。这些领域现已取得了重大的进步。

11.5　未来方向、传感器阵列以及商业化

NASA 的长期目标包括大幅度提高安全性，并且降低太空旅行的成本消耗、大幅度降低航空发动机排放物的数量以及提高商业航空旅行的安全。为了达到以上目标，“灵巧”航天器（可以自我监测，并且随着环境变化而调整的航天器）技术开始出现。监测、维持以及管理必须遍及飞行器的全部工作过程中，在降低维持费用和成本的同时保证高安全性、完整性以及可靠性。为了有效的自我监测，遍及整个航天器的物理参数和化学参数都必须是可测的，包括推进系统。因而，在恶劣环境、真空或者动荡环境等定位下，传感器技术都必须保证。从大处说，单独的传感器使用单独的检测装置测量单独的参数，这不再是一个可行的途径。相比之下，可以同时测量几种敏感参数并且可以集成于一个器件的基于 MEMS 的传感器阵列，将必然会满足“灵巧”航天器的目标。

高可靠性是引起在整个航天器上对应用传感器的主要原因，但更广阔的应用却被一些因素牵绊了，比如，传感器可以被损坏、需要标定或者由于它们数据的漂移会产生不可靠结果这些事实。因而，十分需要可以检测并修正传感器、监测问题、进行必要的自我标定以及提供这些信息给使用者的集成的硬件和软件等；配套的电子装置就是那些使基于 MEMS 的传感器系统更加“灵巧”的元件。此外，这些完成的“灵巧”系统必须满足航天器本身的系统需求。正如此处所描述，对于基于太空的系统，这个需求包括使用军用等级的元件或者能够使用航天器里可以利用的能量。

本章继续论述了正在进行的 MEMS 化学微传感器阵列的研发。论述包括对单独气体有选择性的高温薄膜以及正在开发中的阵列及其配套元件的例子。比较特别的例子是泄漏检测阵列和高温电子鼻。关于这些行为的更高级别是泄漏检测阵列工作：一些被开发用于这个系统的相同技术也可以应用于其他阵列系统。最后，这项技术的非太空的商业应用也在本章中有所论述。

11.5.1　基于陶瓷膜的高选择性气体传感器

化学传感器经常因缺乏选择性而对几种不同的气体组分作出类似的反应［Hunter，2000］。这些传感器可以通过使用选择性气体薄膜排除干扰气体而使其不能达到传感器元件，从而提高其选择性。一个毛孔大小的并呈狭窄分布状的选择膜以分子尺寸过滤气体分子，从而对敏感组分提供尺寸选择。由于敏感气体分子大小接近几埃，所以孔的直径尺寸也必须接近几埃。

沸石特别适用于这项过滤应用。沸石是晶体陶瓷材料，在结构中具有天然的开放通道（或者孔隙）。沸石的基本组成是铝、硅和氧，这些元素合在一起就形成了 SiO_4 和 AlO_4 四面体，可以排列在三维网络里，通过陶瓷晶体产生统一的通道。而这些通道，在每一种沸石晶体中都具有一致的尺寸和直径，这主要依赖于铝对硅的比例，这些通道的直径可以有效地改变（3～12Å）。晶体通道的有效直径可以通过通道离子的尺寸进行修改。通过离子交换，不同的离子均可以被并入晶体通道中。此外，沸石作为一种陶瓷材料，在气体测量应用中具有

耐高温和耐恶劣环境的能力。

包括沸石在内的合成膜可以使用包括溶胶凝胶和电化学气相淀积方法［Hunter，2000］在内的多种加工技术，以达到所期望的选择性。图 11-9 所示为一个原始膜的晶粒结构。这项过滤技术有望与基于 MEMS 的化学传感技术相结合，以便更大地提高传感器对于敏感气体分子的选择性。

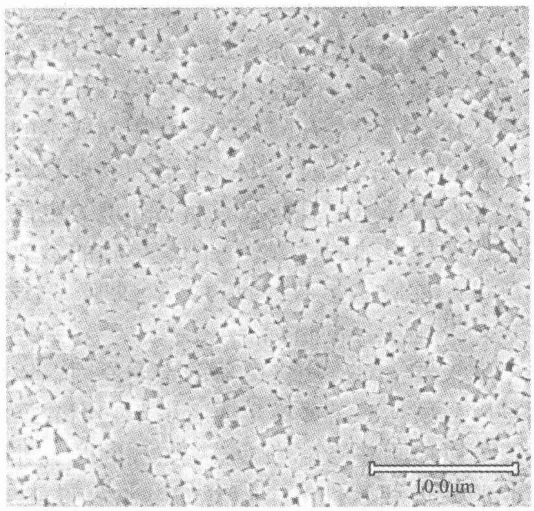


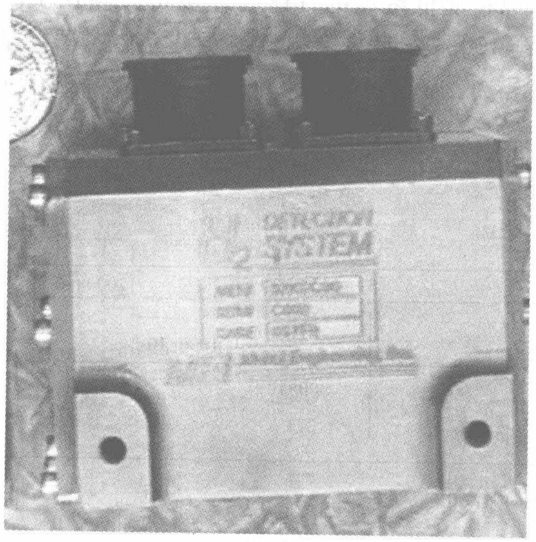
图 11-9　一张关于选择性可透沸石薄膜最初状态的电子显微镜照片

11.5.2　泄漏检测阵列

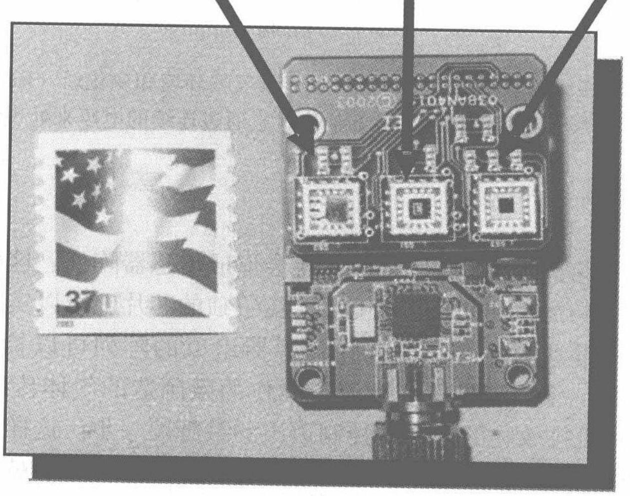
一个用以最小泄漏检测的化学传感器微系统正在研发之中。其目标是生产出一个微传感阵列，其中包括基于 MEMS 技术的氢、氧和烃传感器，从而，可以同时测量多种电势运载火箭燃料（氢或者烃）和氧。这个系统配套的电子元件的部分尺寸由航天应用所决定。为了航天应用，电子元件必须满足军事规格，必须抗辐射，也可以通过航天器的供给电压进行工作。这个航天器的供给电压通常不是小尺寸电子元件的最优电压（比如，28V 要好于 5V），电子元件不能满足这些规格，或者额外需要大的变压器在系统中调节能量约束。其结果如图 11-10a所示，航天器里存在多种约束，包括限定一个氢传感器的飞行硬件的约束。具有晶片厚度的传感器的边长仅 2mm，而空间驾驶系统所必须限定的封装及其硬件却要大上好几个数量级。

目前，工作者们已经在降低整个系统的尺寸和能耗方面取得了进展，这也使得传感器系统成为与信号预处理电子原件、能量供给、数据存储和遥感在一起的独立系统。最终的系统将是独立的，其表面面积和一张邮票差不多。因而，这个邮票一样的“舔粘型”的气体传感器技术可以使一个泄漏检测传感器矩阵，以最小的尺寸和重量放置遍及某个区域，而且不需要航天器提供能量。这个传感器可以检测航天器的燃料泄漏，也能够结合氧气浓度的测量结果来测知是否存在爆炸的可能性。传感器向数据处理站传输数据，可以实时得到泄漏的图像，同时提高航空器的安全性。

如图 11-10b 所示［Hunter，2004］，已经制作出一个“舔粘型”传感器系统的原型。这



a)



b)

图　11-10

a）航天系统硬件（氢传感器及电子元件）　b）原型版本的“舔粘型”泄漏传感系统，与能量和电子元件配件（包括信号调节和遥感）结合后具有氢气、烃、氧气检测能力

个完整的系统具有信号预处理电子原件、能量供给、数据储存和遥感，具有氢传感器、烃传感器和氧传感器。图 11-11 所示为电子元件与三个传感器系统同时操作的情形。显然，数据突出了基于碳化硅的气体传感器在各种烃燃料（RP-1）浓度中的反应。氧气浓度被持续控制，而氢传感器信号显示没有反应，这说明了在氢传感器和烃传感器之间缺乏交叉敏感。烃传感器，一个 $Pt/Cr_3C_2/SiC$ 肖特基二极管，工作在 400℃ 并且能够检测（300 ~ 3000）$\times 10^{-6}$ 的燃料泄漏浓度。对 300×10^{-6}RP-1 燃料反应的量级表明充分检测浓度的能力要低于 300 ×

10^{-6}。反应范围的宽度足以检测低浓度的气体（至少可以到0.3%），但就像在氢气检测中的那样，对RP-1燃料升至100%浓度的检测就需要补充传感器。结合一部分基于MEMS的微制造，这种多重微传感器方法被预期为可以使许多传感器在特定区域的放置，能更好地保证敏感区域的安全。

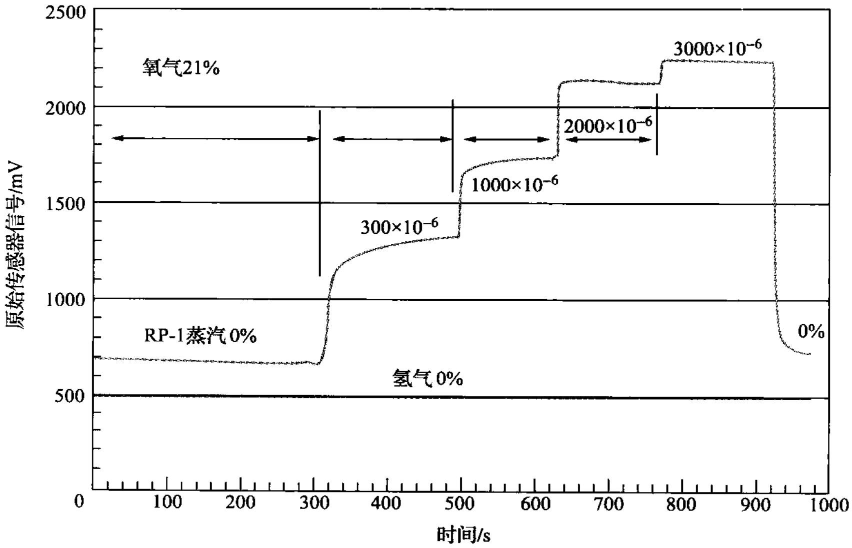


图11-11 此系统的三个传感器对于一个连续氧气环境和变化烃（RP-1）浓度的反应。传感信号展示了信号调整元件的输出，它通过连续的电压来处理测量传感电流

11.5.3 高温电噪声

在单独平台上集成多个高温气体传感器，将会形成传感器阵列。这种结合了各式传感器的阵列，会使许多种气体的检测在高温环境下、在单独的芯片上得以实现，比如，在发动机内部。由已经在本文中得到测评的高温操作传感器组成的阵列可以检测H_2、C_xH_y、NO_x、CO、O_2、和CO_2，这样一个高温操作和低流量操作的微制造的气体传感器阵列的开发，将是朝向实现对航空发动机排放物的检测和控制迈出的最辉煌一步。这样的气体传感器阵列将会被有效地置于发动机排气口，以监测发动机排放物。通过分析电子鼻发出的信号决定排放气流的要素，而这一信息将会用来控制这些排放物。在这些传感器中，微加工是必须的；一个传统的大体积系统将增加飞行器的重量，并阻碍气流离开发动机排放口。这个传感器阵列用于高温环境的合成和封装部分将会根本性的不同于先前章节中论述到的用于泄漏检测的例子。电子鼻的观念已经存在了很多年［Gardner，1994］。目前已经存在用于室温附近应用的商业电子鼻，新型电子鼻也在研发之中。然而，这些电子鼻主要依靠于对聚合物和其他低温材料的应用来检测敏感气体。通常聚合物在400℃以上就已经不稳定了，但这不能满足恶劣的发动机环境要求。因而，非常有必要开发另一种用于高温的电子鼻。这种高温电子鼻已经利用本章所论述的高温传感器进行开发了。除了电子鼻传感器的温度限制，与传统的电子鼻相比，另一个主要方法上的不同在于这里有三种不同的均可以制作高温电子鼻的传感器类型：电阻器、电化学单元和肖特基二极管。如本章先前部分所论述的那样，每一个传感器类

型依靠不同的装置来检测气体，所以每一个传感器类型都对气体环境给出了根本性差异的反应。总的来说，电化学单元对不同的气体环境具有对数反应，而肖特基二极管具有指数反应；电阻器对许多气体都有灵敏度，而电化学单元却只能工作于检测具有特定结合能的气体；肖特基二极管的反应时间主要决定于化学成分向薄膜上的迁移，而电阻器，比如 SnO_2 的反应时间却受到表面影响。因此，每一种传感器类型都提供了同一环境中不同的信息种类。这个特征恰恰与传统上由一种类型元素的方式相反，比如针对不同的选择性进行不同掺杂的 SnO_2 电阻，组成的传感器阵列。在传统的系统里每一个传感器都通过 SnO_2 电阻提供信息（在传感膜的表面发生了反应），但是却不能提供由电化学单元或者肖特基二极管确定的信息。

第一代高温电子鼻已经在改进的汽车发动机里得到实现［Hunter，2001］。图 11-12 所示为一个基于氧的锡传感器（NO_x 敏感的掺杂）、一个氧传感器和一个基于碳化硅的烃传感器的反应。图中显示了每一个传感器的反应，经过发动机的初始态、预热过程、稳定工作过程以及引擎关闭过程。传感器在 400℃ 下进行工作，而发动机的工作温度是 337℃。每一个传感器都具有不同特征的反应。氧传感器显示了氧浓度的减少，而 NO_x 和 C_xH_y 的浓度在初始态有所升高。在预热到稳定工作的过程中，烃浓度减少，而 NO_x 浓度在稳定之前升高。发动机关闭后，O_2、NO_x、和 C_xH_y 的浓度都恢复到它们最开始的数值。这些结果定性地符合这个类型发动机的期望值。它们也显示了对在一个电子鼻阵列中使用不同装置的传感器的评估；每一个传感器提供的信息都是惟一的，并且分别监测了发动机化学特性的不同方面。可以预期，基于 MEMS 的传感器（电阻、二极管和电化学单元）的反应，高温电子鼻将会感应来自这个阵列差异巨大的高温，并且使用神经网络进程集成这些信息，以对这个恶劣的高温环境的化学成分来作出更加准确的判断。

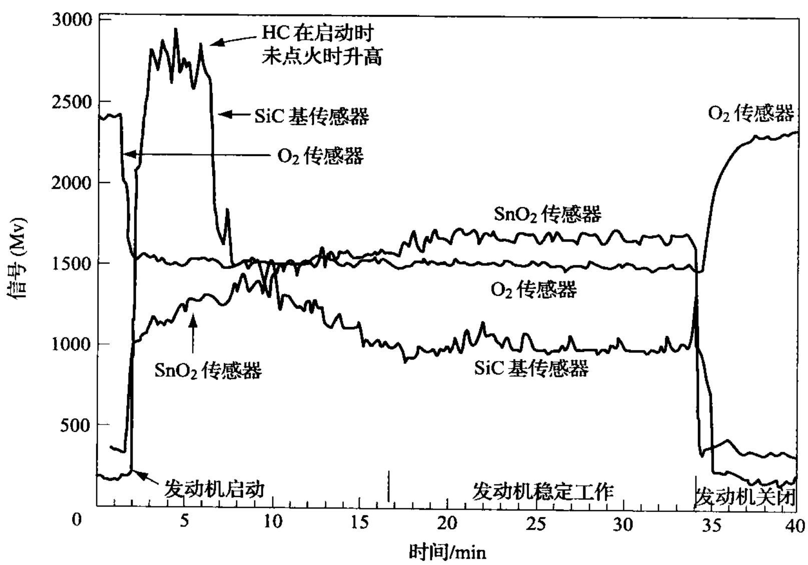


图 11-12　传感器阵列的反应，它由基于氧化锡的传感器（为了对 NO_x 的灵敏度而掺杂）、一个氧传感器以及一个基于碳化硅的烃传感器在发动机环境中组成。

11.6 商业应用

由 NASA GRC 和 CWRU 开发的气体传感器是为了太空应用的，但是它们也可以很好地用于许多商业应用。比如，使用了 PdAg 早期的钯合金氢传感器的设计，由适应于太空应用也拓展到汽车应用上。GenCorp 喷气飞机有限公司，联合 NASA 马歇尔空间飞行站，开发了用来检测和控制 NASA GRC 和 CWRU 的传感器的硬件和软件，以使传感器能检测和展示天然气能源车辆的箱。其中几个系统已经被购买用于福特汽车公司装配生产线，来测试天然气车辆的电子管和装置的泄漏。这个完整的系统作为 100 个最重要的发明之一，而得到了 1995 年度 R&D 100 奖项。

同样的，已经开发用于航空应用的高温 C_xH_y、NO_x和 O_2传感器也可以用于商业应用。比如，航空发动机中的环境和一些汽车发动机的环境相类似。因而，应用在航空发动机中的传感器也可以在汽车发动机应用中进行工作。可以在推进系统中检测泄漏的氢传感器可以被用来检测燃料单元中的氢气变化。另外可能的应用包括燃烧过程的监测、催化反应堆的监测、高温压力容器管道警报、化学设备处理、聚合物生产以及挥发性有机物检测。

11.7 结论

航空航天的应用需要化学气体传感器的开发，并且要求其性能可以超越传统商业化学气体传感器。这些要求包括在恶劣环境下的操作、高灵敏度以及最小的尺寸、重量、和能耗。基于 MEMS 的传感器技术已经得到开发，通过微制造和微机械加工技术来处理这些需求，如碳化硅半导体技术。这些技术的结合考虑了多种多样的传感器设计，具有可以适合于指定应用的反应和性能。将与之相配套的封装技术、硬件和软件与这些工艺集成，这对于应用是十分必要的。用于太空应用的传感器的设计也具有很重要的商业应用。尽管每一个应用都彼此迥异，而且传感器需要对其环境做出适应，但是已经开发用于航空航天应用的基本技术一定可以在很宽阔的一系列领域里作出很重要的影响。

致谢

本文作者在此要感谢以下人员对本文的贡献：来自 NASA GRC 的 Philip G. Neudeck 博士、Gustave Fralick 先生、Lawrence G. Matus 博士、Daniel L. P. Ng 博士、Paul Raitano 先生以及 Jih-Fen Lei 博士；来自俄亥俄航空航天研究所的 Liang-Yu Chen 博士和 Valarie Thomas 博士；来自 CWRU 电子设计中心的 Q. H. Wu 先生；来自乔治亚理工学院的 William Rauch 先生和 M. Liu 博士；来自 NASA 肯尼迪空间中心的 José Perotti 先生和 Greg Hall 先生；来自麦克尔工程公司的 Benjamin Ward 博士；以及来自 Akima/NASA GRC 的 Drago Androjna 先生、Peter Lampard 先生、MichaelArtale 先生和 Carl Salupo 先生的技术小组。

更多信息

关于高温传感材料的开发的更多信息，可以参见俄亥俄州立大学工业传感器和测量中心 cism. ohio-state. edu/mse/cism/home_page. html 的更新。

格伦南微系统动议是解决恶劣环境下的微系统问题的 NASA、工业界和高校组成的联盟。

关于半导体器件工艺的更多信息，可以参见 Sze，S. M.（1981）半导体器件物理，第二版，纽约：约翰·威利父子出版社。

参考文献

[1] Chen, L.-Y., Hunter, G.W., Neudeck, P.G., Knight, D., Liu, C.C., and Wu, Q.H. (1996) "SiC-Based Gas Sensors," in *Proc. Third International Symposium on Ceramic Sensors, 190th Meeting of the Electrochemical Society, Inc.*, pp. 92–105, 6–11 October, San Antonio, TX.

[2] Gardner, J.W., and Bartlett, P.N. (1994) "A Brief History of Electronic Noses," *Sensor. Actuator. B*, 18, pp. 211–20.

[3] Grosshandler, W.L. (1995) "A Review of Measurements and Candidate Signatures for Early Fire Detection," NISTIR 555, Nat. Inst. of Stand., and Tech., Gaithersburg, MD.

[4] Grosshandler, W.L., ed. (1997), "Nuisance Alarms in Aircraft Cargo Areas and Critical Telecommunications Systems," in *Proc. Third NIST Fire Detector Workshop*, NISTIR 6146, December, Gaithersburg, MD.

[5] Hughes, R.C., Schubert, W.K., Zipperian, T.E., Rodriguez, J.L., and Plut, T.A. (1987) "Thin Film Palladium and Silver Alloys and Layers for Metal-Insulator-Semiconductor Sensors," *J. Appl. Phys.*, 62, pp. 1074–1038.

[6] Hunter, G.W. (1992a) "A Survey and Analysis of Commercially Available Hydrogen Sensors," NASA Technical Memorandum 105878.

[7] Hunter, G.W. (1992b) "A Survey and Analysis of Experimental Hydrogen Sensors," NASA Technical Memorandum 106300.

[8] Hunter, G.W., Neudeck, P.G., Chen, L.Y., and Knight, D. (1995) "Silicon Carbide-Based Hydrogen and Hydrocarbon Gas Detection," *AIAA-95-2247*, presented at the 31st AIAA Joint Propulsion Conference, 10–12 July, San Diego, CA.

[9] Hunter, G.W., Neudeck, P.G., Chen, L.-Y., Knight, D., Liu, C.C., and Wu, Q.H. (1997) "SiC-Based Schottky Diode Gas Sensors," in *Proc. International Conference on SiC and Related Materials*, 1–7 September, Stockholm, Sweden.

[10] Hunter, G.W., et al. (1998) "A Hazardous Gas Detection System for Aerospace and Commercial Applications," *AIAA-98-3614*, presented at *31st Joint Propulsion Conference*, 13–15 July, Cleveland, OH.

[11] Hunter, G.W., Neudeck, P.G., Chen, L.-Y., Liu, C.C., Wu, Q.H., Sawayda, S., Jin, Z., Hammond, J.D., Makel, D.B., Liu, M., Rauch, W.A., and Hall, G. (1999) "Chemical Sensors for Aeronautic and Space Applications III," *NASA TM 1999-209450*, presented at *Sensors Expo 99*, September, Cleveland, OH.

[12] Hunter, G.W., Neudeck, P.G., Chen, L.-Y., Makel, D.B., Liu, C.C., and Wu, Q.H. (1999) "SiC-Based Gas Sensor Development," in *Proc. International Conference on Silicon Carbide and Related Materials*, pp. 1439–42, 10–15 October, Research Triangle Park, MD.

[13] Hunter, G.W., Neudeck, P.G., Fralick, G., Liu, C.C., Wu, Q.H., Sawayda, S., Jin, Z., Makel, D.B., Liu, M., Rauch, W.A., and Hall, G. (2000) "Chemical Microsensors For Aerospace Applications," in *Microfabricated Systems and MEMS V, Proceedings of the International Symposium*, 198th Meeting

of the Electrochemical Society, Hesketh, P.J. et al., eds., pp. 122–41, 22–27 October, Phoenix, AZ.

[14] Hunter, G.W., Neudeck, P.G., Fralick, G., Makel, D.B., Liu, C.C., Wu, Q.H., Thomas, V., and Hall, G. (2001) "Microfabricated Chemical Sensors For Space Health Monitoring Applications," in *AIAA 2001–4689, AIAA Space 2001 Conference*, August, Albuquerque, NM.

[15] Hunter, G.W., Neudeck, P.G., Xu, J., Lukco, D., Trunek, A., Artale, M., Lampard, P., Androjna, D., Makel, D., Ward, B., and Liu, C.C. (2004) "Development of SiC-based Gas Sensors for Aerospace Applications," presented at *2004 Spring Meeting of the Materials Research Society*, San Francisco.

[16] Jin, Z.H., Zhou, H.J., Jin, Z.L., Savinell, R.F., and Liu, C.C. (1998) "Application of Nano-crystalline Porous Tin Oxide Thin Film for CO Sensing," *Sensor. Actuator. B*, 52, pp. 188–94.

[17] Logothetis, E.M. (1991) "Automotive Oxygen Sensors," *Chemical Sensor Technology*, 3, ed., Kodansha Ltd., pp. 89–104.

[18] Lundstrom, I. (1989) "Physics with Catalytic Metal Gate Chemical Sensors," *CRC Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, 15, pp. 201–78.

[19] Madou, M. (1997) *Fundamentals of Microfabrication*, CRC Press, Boca Raton, FL.

[20] Neudeck, P.G. (1995) "Progress in Silicon Carbide Semiconductor Electronics Technology," *J. Electron. Mater.*, 24, pp. 283–88.

[21] Neudeck, P.G., Okojie, R.S., and Chen, L.Y. (2002) "High-Temperature Electronics — A Role for Wide Bandgap Semiconductors?" in *Proc. of the IEEE*, 90, pp. 1065–76.

[22] Ward, B. (2003) Thin-Film Microsensors for High-Temperature Gas Detection Arrays, Ph.D. Thesis, Case Western Reserve University.

[23] Xu, J., Hunter, G.W., Liu, C.C., Hammond, J.W., Ward, B., Lukco, D., Artale, M., Lampard, P., and Androjna, D. (2004) "Miniaturized Thin-Film Carbon Dioxide Sensors," Abstract, AM-NET-2-2004, presented at the *American Ceramic Society Meeting*, April, Indianapolis, IN.

[24] Yamazoe, N., Baranzahi, A., Spetz, A.L., Glavmo, M., Nytomt, J., and I. Lundstrom (1995) "Fast Responding High Temperature Sensors For Combustion Control," in *Proc, 8th International Conference on Solid-State Sensors and Actuators and Eurosensors IX*, pp. 741–744, Stockholm, Sweden.

[25] Yang, Y., and Liu C. C. (2000), "Development of a NASICON-based Amperometric Carbon Dioxide Sensor," *Sensor. Actuator. B*, 62, pp. 30–34.

第 12 章　恶劣环境下的 MEMS 器件封装技术

Liang-Yu chen
Jih-Fen Lei
NASA Glenn Research Center

12.1　引言

MEMS 器件既可以作为将机械、化学、光学、电磁和其他非电子参量转换成电信号或者电子信号的传感器，也可以作为将电信号转换成非电或电操作的执行器，因此，MEMS 器件需要经常与周围的电、磁、光、化学、机械环境进行相互作用，它既是电子元件也是机械器件。为了支持 MEMS 器件的机械操作以及器件与环境之间的非电学相互作用，需要对传统的集成电路封装技术进行改进，增加新的功能［Madou，1997］，例如在传统的 IC 封装中，气密封装和电磁屏蔽结构所能提供的化学钝性、光学屏蔽、电磁不敏感特性，对于多数 MEMS 器件来说已经不再适用，因为 MEMS 器件对于封装环境有着特殊的要求，其封装设计因器件不同而各异。而各种不同的集成电路则可以采用统一的封装。与传统 IC 封装相比，MEMS 封装的最大的不同之处在于要满足器件机械操作性、非电学信号转换、热机械可靠性的不同要求。

NASA 对于恶劣环境下可操作的 MEMS 器件［Hunter，2004］和电子器件［Neudeck，2000；McCluskey 和 Pecht，1999；Kirschman，1999；Willander 和 Hartnagel，1997］的研究有着浓厚的兴趣。高温压力传感器是 NASA、航天工业分析和控制新一代航天发动机所关注的传感器之一，主要用于研究航天发动机和太阳系内行星大气的燃烧过程，这类适用于恶劣环境下 MEMS 器件的封装是新的挑战。为了实时地测量燃烧腔内的压力，这种压力传感器必须工作在发动机的燃烧腔内，暴露在高温环境当中。PIWG（Propulsion Instrument Working Group，PIWG）给出了高温压力传感器以及工作环境的详细说明［PIWG，2001］，传感器工作在高达 500℃的气体环境中，所包含的化学反应成分有空气中的氧气、燃料中的碳氢化合物或氢气以及燃烧产物中有毒的 NO_x和 SO_x等。高温压力传感器还用于测绘金星大气，其温度高达 500℃，而且周围气体具有化学腐蚀性，这类传感器的工作环境可以简述成高温、高动态压强和具有化学腐蚀性。以上这些对于传感器和电子器件的标准工作条件来说，是一种十分恶劣的环境，所以要求其封装材料和基本结构，包括衬底、金属化材料、电气互连（如引线键合）、芯片粘合以及密封结构等，都必须能够经受 500℃的高温、氧化和还原性的化学腐蚀以及高动态压力环境。

半导体压敏电阻器件是一种适用于高温的压力传感器，其传感机理基于半导体电阻的形变，电阻制作在利用微机械加工的悬空薄膜上，形变由薄膜上下的压力差产生，因此器件对于作用在薄膜上的外力非常敏感。器件主要受热机械应力的影响，由芯片粘合结构中的芯片材料（如 SiC）、衬底材料与粘合材料的热膨胀系数（CTE）不匹配而引起，热应力可能会导致器件在热环境下做出异常的反应，在极端情况下，还会对芯片粘合结构造成永久的机械

损伤。因此，抑制芯片粘合结构的热应力是关键。

恶劣环境下的 MEMS 器件封装是一项新的挑战，下面，首先基于传统 IC（芯片级）封装来分析恶劣环境对 MEMS 封装材料的要求，芯片用粘接剂粘合到衬底上，然后通过引线键合实现芯片和封装体的电互连。之后将讨论一种 SiC 圆片级键合方法。然后介绍基于陶瓷衬底和厚膜金属化（电连接和机械支撑）的电气互连系统。随后介绍芯片级封装中与金属化相兼容的传导性芯片粘合方法。运用非线性有限元方法（FEA）分析并讨论基于金厚膜的芯片粘合组装的热机械应力。最后给出一种高温 MEMS 封装的低应力芯片粘合结构。

12.2 封装材料

本节主要介绍恶劣环境对 MEMS 主要封装材料的要求，对于材料的选取具有指导性的意义。

12.2.1 衬底

封装衬底的基本功能是提供一个平台，用于粘合器件芯片、金属化电气互连（如引线键合），设置连接芯片与外部环境的导线，建立非电学信号通路以及提供机械防护和可能的电磁防护。塑料或者聚合材料由于在高于 350℃后就会熔化或者发生解聚，因此不适合工作于 500℃的条件下［McCluskey 等，1997；Pecht 等，1999］。其他金属和合金材料则容易被腐蚀，尤其是会在温度接近 500℃的环境中发生氧化反应，也限制了应用。陶瓷材料是备选的封装衬底材料之一，有着良好而稳定的化学和电学特性，能够满足恶劣环境工作条件对于衬底的基本要求，特别是在高温和腐蚀性气体环境中。

确定衬底材料之后，需要进一步确定金属化结构以及与衬底材料相配的密封材料。为了降低粘合芯片结构的热应力，衬底的热膨胀系数要与器件材料（如 SiC）相匹配。衬底的表面特性以及在高温下与其他封装材料，例如芯片粘合材料，形成的界面特性也是非常重要的。高温下，一些陶瓷材料（如氮化物和碳化物）的表面会逐渐与环境气体（如氧气和水蒸气）发生反应，导致其特性的改变，例如表面电阻率、表面粘附性等。

12.2.2 金属化和电互连系统

温度接近 500℃时，多数金属和合金包括一些贵金属在大气中均会被氧化，所以在传统 IC 封装中通常用到的铜、铝、金/镍涂层的铁镍钴合金都不能应用于 500℃以上的温度条件，除非封装过程能够实现良好的惰性气体密封或者真空。当温度高于 200℃时，不同金属的界面上易于形成金属间相，例如铝和铜的界面。金属间相会降低互连系统的机械强度，因此保证互连系统的材料稳定性能够有效避免高温下的热机械故障。

由于其稳定的化学性质和良好的导电性，贵金属可以应用于衬底金属化和电气互连系统。一些贵金属（如钯）会与氢原子在高温下反应生成一种富氢合金［Lewis，1967］，尽管这种现象可用于气体传感，但是在电互连中是不期望出现的，因为这会导致金属材料物理特性和电学特性的巨大变化。在封装以及高频高可靠性混合 IC 中，衬底金属化和引线键合一般采用金，金不仅在高温下的导电性良好、化学性质稳定，而且弹性模量低，以上特性保证了金用作芯片粘合材料会降低结构的热应力（适用于 500℃左右），这种热应力是由金-芯片以及金-衬底界面的热膨胀系数不匹配引起的。有报道表明，小晶粒尺寸的金薄膜或金线在

高温大电流密度（约$10^6A/cm^2$）条件下在晶粒边界处会产生电子迁移现象［Goetz和Dawson，1996］，通过表面修正和增加涂层可以提高金导体在高温和大电流密度下的稳定性［Goetz和Dawson，1996］。电子迁移效应正比于J^{-2}（J是电流密度），因此即使并没有做表面修正，在高温、小电流密度下金导体的使用寿命仍然很长，这将在后面得到证明。可见，开发一种低成本、高导电性、热学和化学稳定并且对于电互连有着良好热机械特性的导体材料，是恶劣环境（高温）器件封装的难题［Grzybowski和Gericke，1999；Harman，1999］。

12.2.3　芯片粘合材料

芯片粘合材料的基本功能是为芯片提供机械、电和热的支撑，在大多数传统IC封装中，所使用的芯片粘合材料（即粘接剂）的工作温度都低于250℃，不适合于500℃的工作条件。环氧结构材料的解聚、共晶材料的氧化和融化、玻璃材料的软化和融化是造成机械故障的基本原因。通常情况下，我们期望芯片粘合材料有良好的导电性和导热性，高温下物理和化学性质稳定，并且能在不太高的温度下进行加工固化而不至于将芯片损坏。此外，需要重点考虑MEMS器件封装的芯片粘合材料的热机械特性，因为芯片粘合材料与芯片和衬底材料不论在热传导还是机械结构方面都是密切接触的，这些热机械特性包括热膨胀系数、弹性模量、疲劳度和蠕变特性以及它们的温度依赖性，希望这些特性能与芯片和衬底材料的特性相匹配，尤其是热膨胀系数，如果芯片材料的热膨胀系数与衬底材料不完全一致，理想情况下要求粘合材料是芯片材料和衬底材料热膨胀系数的折中，以降低热应力。高温条件下粘合材料与芯片（或者芯片金属层）的界面以及粘合材料与衬底（或者衬底金属层）的界面长时间的化学和机械稳定性，是选取高温MEMS器件封装中粘合材料需要考虑的另一个主要方面。如果要求粘合层具有导电性，那么粘合层与芯片（或者芯片上金属层）界面的电学特性也是非常重要的。综合以上对芯片粘合材料的热机械、化学和电学特性的要求可见，材料体系以及相应的芯片粘合工艺，对于高温MEMS器件封装是至关重要的。

由粘合芯片结构中材料物理特性的不同（主要是热膨胀系数不匹配）引起的热机械应力可能会导致封装器件的退化和破损，其中，芯片或者粘合材料的碎裂是热应力引起的芯片粘合结构破损的一种极端情况。除了这种由芯片或者粘合材料的疲劳和蠕变引起的灾难性的破损以外，芯片粘合结构中的热应力会使高温MEMS器件在热环境下发生异常的反应，还会导致操作的不可重复以及输出信号的漂移。因此，由不同材料的热膨胀系数不匹配导致的芯片粘合结构热机械破损是一个重要的热机械问题，必须在MEMS器件尤其是高温MEMS器件封装中得到处理和解决。

12.2.4　密封

密封的主要目的是为封装器件创造和保持一个稳定的工作环境，有时候还需具有化学惰性。在低温（常温）下实现密封比较简单，然而达到500℃的高温时就会非常困难。首先，在如此高温下许多柔性密封材料，如塑料或者聚合材料发生失效。其次，密封过程通常是在不同材料之间进行，这些材料的热膨胀系数不匹配使得在大温度范围内的密封难以实现，尤其是在热循环的条件下。最后，一些热过程在高温下变得活跃或者说受到极大的促进，比如扩散和放气［Palmer，1999］，所以很难在密封腔体中保持环境不变。因此，需要提出新的密封理念来满足高温MEMS器件的封装要求。

12.3 圆片级封装

圆片级工艺已经在 MEMS 器件加工和 MEMS 圆片级封装中得到了广泛的应用，包括氧化、湿法化学刻蚀和干法刻蚀、薄膜淀积（金属、硅、氧化物、氮化物等）、圆片键合、密封和切片等。适用于以上工艺的材料主要包括：氧化物、陶瓷、金属或合金、塑料等。目前大多数的圆片级封装技术都基于硅材料系统，并不适合高温工作条件。不过，最近有报道，已经实现了单晶 SiC 材料系统的金属化、钝化 [Spry 等，2004]、圆片键合 [Yushin 等，2003] 等工艺技术，而这种材料的电学和机械特性都适合于高温的工作条件。键合是圆片级封装中的关键技术，本节将概述单晶 6H-SiC 的圆片键合方法。

有报道表明，$3\times10^{18}/cm^3$的 n 型掺杂 6H-SiC 晶片在硅（0001）晶向上可以实现熔融键合，表面粗糙度是 1.5nm。样品首先用 JTB-111 方法进行清洗，然后用 10%（体积分数）氢氟酸和去离子水清洗。在熔融前，先在 1100℃超高真空（UHV）环境下处理 30min，去除表面氧化物。熔融键合在超高真空环境下进行，温度在 800～1000℃之间，单轴向压力为 20MPa，持续 15h。用透射电镜 TEM 观察，可见在键合界面形成了 3nm 的碳夹层，界面碳可能是由于高温退火产生的 [Bryant，1999]。键合后的 SiC 保持了其晶体结构特征。电学测量表明圆片之间方位角的对准偏差对界面态有很大的影响。许多单晶结构，例如六边形结构（6H 和 4H）的 SiC 材料的一个很重要的特征就是都存在极化特性，即晶片的一面终止于硅，而另一面终止于碳，目前尚未有极化特性对于 SiC/SiC 直接熔融键合的影响的报道。除了表面二氧化硅层的加工过程不同以外，SiC-SiO_2/ SiO_2-SiC 的键合工艺和机械特性与 Si-SiO_2/SiO_2-Si 系统可能是类似的。然而，有趣的是在 SiO_2/SiC 界面处累积的界面残留碳却影响界面态和键合质量。

尽管 6H-SiC 圆片键合工艺已经实现，但是键合后的 6H-SiC 圆片在高温下的电学特性和机械特性，尤其是其界面特性的改变仍然有待进一步研究。

12.4 高温电气互连系统

如前所述，陶瓷材料在高温下有着极好的化学和电学稳定性，是主要的衬底材料之一。在传统 IC 封装中，选取好衬底后，下一步就是确认金属化材料。铝氧化物（Al_2O_3）是一种广泛应用于传统 IC 封装的低成本衬底材料，它的另一个优点是许多厚膜和薄膜材料已经开发出来作为 Al_2O_3的金属化方法。与 Al_2O_3相比较，铝氮化物（AlN）有更高的热导率和更低的热膨胀系数，与 SiC 十分接近，这些特征使其非常适合用于高温和大功率器件的封装 [Martin 和 Bloom，1999]。本节讨论一种基于金厚膜的适用于 500℃的电气互连系统，该系统能够为芯片级、低功率、恶劣环境下的 MEMS 封装提供电气互连 [Chen 等人，2000a；2000c]。

厚膜金属化材料通常由纯金属粉（如金）、无机粘接剂（如金属氧化物）和有机载体组成。丝网印刷技术通常用作厚膜的涂敷以及厚度的控制和图形的生成。在起始烘干过程中（100～约 150℃），有机载体蒸发，浆料变成金属与粘接剂粉末的半固体相混合物。在最后固化过程中（对于多数厚膜产品建议约为 850℃），金属粉末通过扩散形成一个粘性膜，无机粘合剂迁移到金属-衬底（例如金-陶瓷）界面形成反应粘合链。金细线可以通过商业化的

引线键合机直接键合到金厚膜金属化焊盘上，为封装提供电气互连。一些新型厚膜材料可以运用到各种陶瓷衬底中，例如，Al_2O_3［Keusseyyan 等，1996］和 AlN［Chitale，1994；Shaikh，1994；Keusseyyan 等，1996］。与陶瓷衬底上的直接薄膜金属化相比，厚膜金属化成本低、工艺简单、阻抗低，并且反应粘接剂能够在金属-陶瓷界面提供更好的粘附效果。经验证，传统 IC 混合封装中金厚膜材料的电学特性和机械特性在温度小于 150℃ 时是非常有效的。为了确定金厚膜材料在 500℃ 的应用价值，需要系统测试其 500℃ 下的电学特性和机械特性。500℃ 下金厚膜基础上的电气互连（金厚膜印制电路连线和厚膜金属化基础上金引线键合），以及使用金厚膜作为芯片粘合材料的导电粘合结构的测试结果［Chen，2000c］将在下文中给出。

12.4.1 厚膜金属化

如图 12-1 所示的一个金厚膜印制电路连线，是在陶瓷衬底（AlN 或者 96% Al_2O_3）上丝网印刷而成的，使用厚膜加工厂建议的固化工艺在大气环境下 850℃ 固化而成。对该电路在 500℃ 空气中进行了全面的电学特性和热学特性测试，持续时间大约 1500h。首先，用四探针电阻测量法在室温下测量厚膜电路的电阻抗。然后将温度升高到 500℃，在无电流情况下和 1000h 内，对连线电阻进行周期性测量，结果如图 12-2 所示。电阻值在 1000h 的测试时间内有 ±0.1%

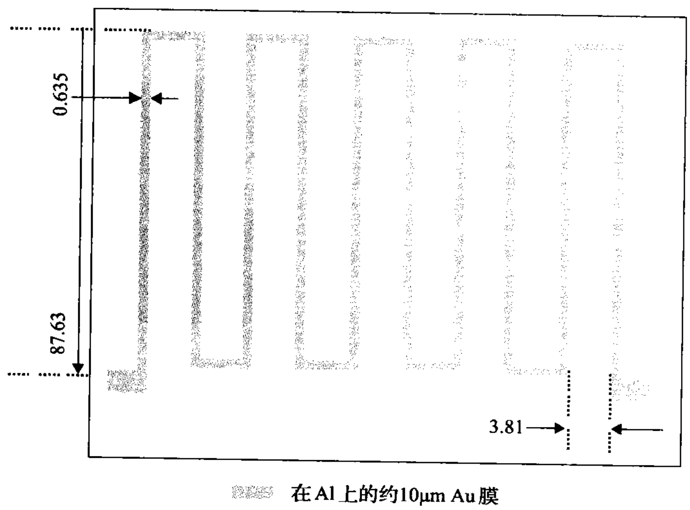


图 12-1 高温测试金厚膜印制电路连线示意图

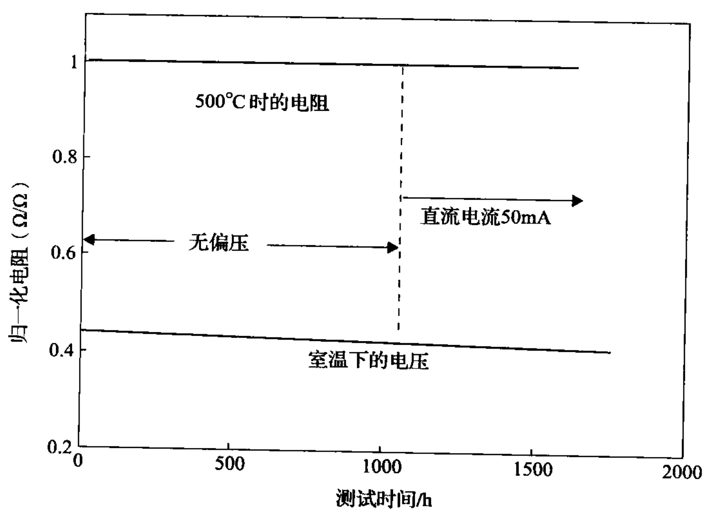


图 12-2 有无直流偏置不同温度下厚膜连线的平均电阻

的轻微浮动。之后，加上 50mA 直流偏置电流持续监测电阻。其电阻值在 500h 内仅有 ±0.1%的轻微浮动，这时对于大多数高温器件的封装是可以接受的。

如前面讨论过的，金厚膜材料在传统 IC 封装中，不同衬底上的电学特性和机械特性已经被系统地证明是有效的，然而，为了确保其高温下的可靠性，金厚膜材料系统必须在电学检测之后测定其高温过程中的机械特性。图 12-3 所示为在 AlN 衬底上的金厚膜金属化结构在室温下螺柱拉力测试的抗拉强度。对于 96% 的 Al_2O_3衬底上的金厚膜金属化结构，经过在 500℃下的长期放置后，在室温条件下测量了其抗拉强度 [Salmon 等人，1998]。为了测定高温下金厚膜粘合系统的机械强度和热动态稳定性，需在温度高达 500℃条件下测量 96% Al_2O_3衬底上金厚膜金属化结构的抗剪强度 [Chen 等人，2001]。结果显示 500℃下的抗剪强度比 350℃下降了 0.80 个因子，而 350℃的抗剪强度与室温值很接近。AlN 上的金厚膜的抗剪强度要低于 Al_2O_3，不过这对于 500℃下的微系统封装已经足够了。

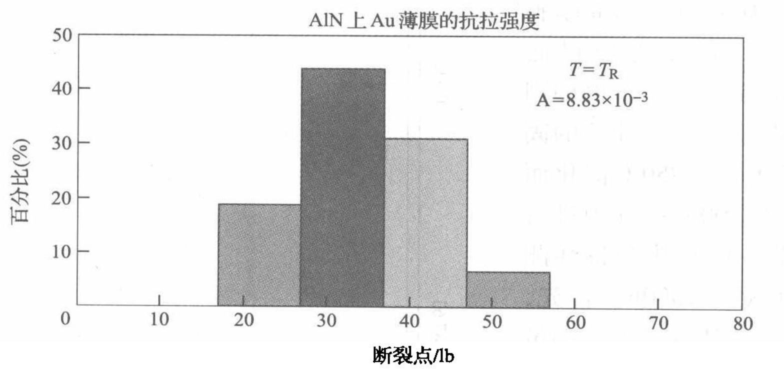


图 12-3 AlN 衬底上金厚膜螺柱拉力测试下的抗拉强度

12.4.2 厚膜基础上的引线键合

在限定了金厚膜金属化材料后，需要对厚膜上的键合引线的高温特性进行评测。电学特性测试电路包括金厚膜印制电路连线、焊盘以及多个键合到厚膜焊盘上的细金线（如图12-4

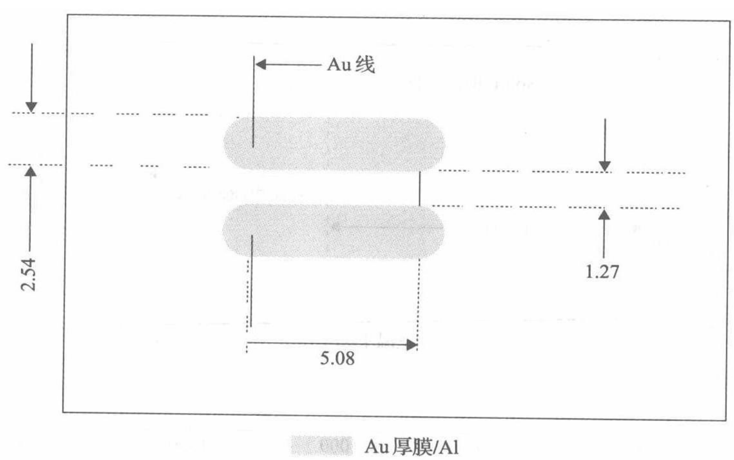


图 12-4 厚膜金属基础上引线键合测试电路一个单元的示意图。0.0254mm (0.001") 金线通过热压技术键合到厚膜基垫上

所示）。对印刷厚膜金属导线进行几何分布设计可以使测试电路的电阻抗主要由细键合金线（直径0.0254mm）的电阻决定，细金引线通过热压引线键合工艺键合到衬底上的厚膜焊盘上，厚膜导线和焊盘由材料加工厂商提供的标准烘干和固化工艺制成［DuPont，1999］。

基于厚膜金属化的引线键合测试电路（见图12-4），其电阻抗包括：厚膜导线和焊盘的阻抗、键合的细金线阻抗和引线键合界面的阻抗。22个单元（44个键合）的阻抗依次在室温和500℃下进行测量。首先，在室温下测试阻抗。然后，温度升高到500℃，在无偏置条件下在大气中进行监测，持续670h。其后温度再次降到室温并测定阻抗值。在经过以上热循环之后，电路的阻抗在无偏置条件下和500℃空气中持续监测总共1200h。最后在500℃和50mA直流电流下，对阻抗值进行持续500h的监测，测试结果如图12-5所示，可见，所有以上条件下测试的阻抗值都维持在很低的水平（每单元小于0.5Ω），在整个1500h的测试时间中阻抗仅缓慢地降低2.7%。直流偏置下的阻抗下降率与无偏置时很接近。

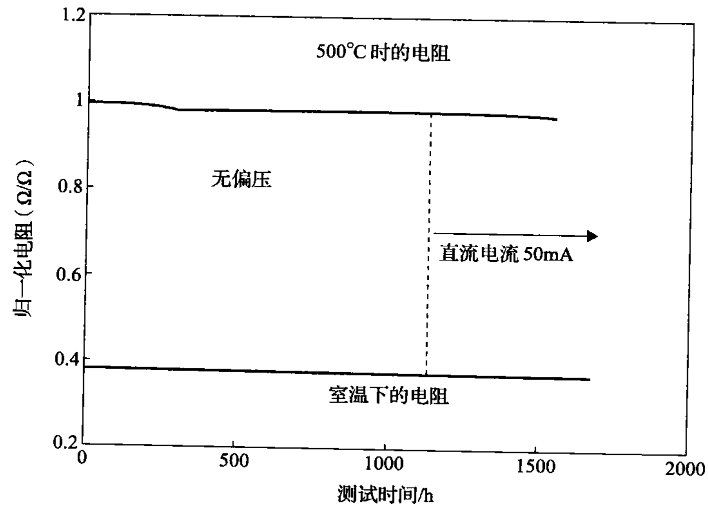


图12-5 有无直流偏置下室温和500℃引线键合电路平均阻抗对比测试时间图

同样的引线键合结构在动态热环境中进行了测试。在室温与500℃之间的热循环包括：温度变化速率为32℃/min的持续123次循环，并且循环到500℃时保持5min温度不变；然后温度速率变化提高到53℃/min，加上50mA直流偏置进行100次循环。在热循环测试中电阻抗的最大变化在室温和500℃下分别是1.5%和2.6%［Chen等人，2001］。该金厚膜引线键合系统的电学稳定性能够满足高温低功率互连的应用要求。然而有迹象表明在热循环之后纯金线中存在电子迁移现象。图12-6是热循环测试中的温度变化图，图12-7是0.0254mm金线引线键

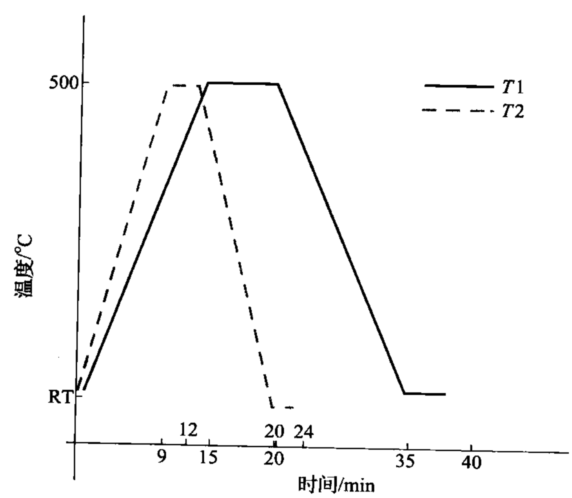


图12-6 引线键合电路热循环测试的温度变化图

合电路在室温和500℃之间热循环的电阻变化图。

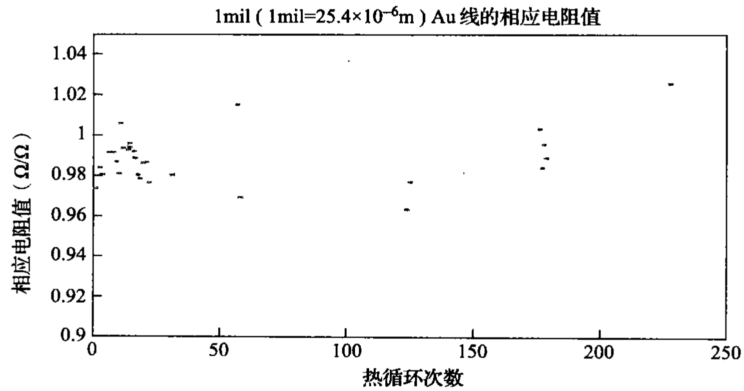


图 12-7 0.0254mm 金引线键合电路存在 50mA 直流偏置室温和 500℃热循环中阻抗变化

12.4.3 导电芯片的粘合

12.4.3.1 SiC 测试芯片

这里采用两种类型的 SiC 器件来测试封装材料体系。第一种高温 SiC 测试器件是金属-半导体肖特基二极管，已有详细报道，它用来测试导电粘合芯片结构的高温 SiC 肖特基二极管的制备过程［Chen 等人，2000b］，是利用 n 型（氮，电阻系数低于 0.03Ω·cm）4H-SiC 晶片制作的测试肖特基二极管。首先，通过电子束蒸发在圆片背面（未抛光面）淀积一层镍薄膜。然后，SiC 晶片在氩气氛 950℃下退火 5min，使 SiC 圆片背面形成欧姆接触。最后，在 SiC 晶片的正面制备器件结构，即在 SiC 晶片正面电子束蒸发淀积钛/金薄膜，通过剥离技术形成图形。

第二种 SiC 高温测试器件是金属-半导体场效应晶体管（MESFET）。MESFET 在市场上买到的离轴硅面 6H-SiC 外延晶片上制作而成［Spry 等人，2004］。三层 $Pt/Ta_xSi_y/Ti$ 金属化结构用作器件顶部的电接触。接触孔周围由 Si_3N_4 钝化。金属化后晶片在 600℃下快速退火。SiC MESFET 背面用 $Pt/Ta_xSi_y/Ti$ 金属化实现电接触。

12.4.3.2 导电芯片粘合

如图 12-8 所示，切片之后，利用金厚膜材料将 1mm×1mm 的 SiC 二极管粘合到陶瓷衬底上（AlN 或者 96% Al_2O_3）。为 SiC 器件设计的最优化厚膜芯片粘合工艺能够制成低阻抗导电粘合芯片结构，这种结构经常应用于需要背面电接触的器件封装中。

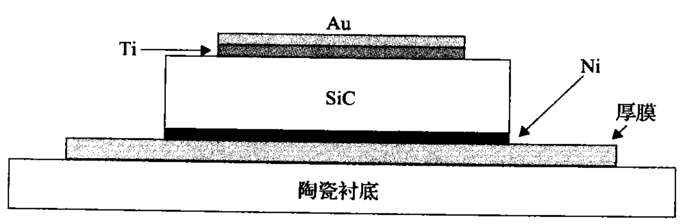


图 12-8 SiC 器件的粘合芯片结构示意图

背面有镍接触的 SiC 测试芯片采用优化后的两步工艺粘合到陶瓷衬底上［Chen 等人，

2000b]。首先通过丝网印刷标准工艺在衬底上形成一个厚膜层，并在850℃下固化。然后，将SiC芯片粘合到固化后的厚膜图形上，使厚膜的使用量最小。固化之后进行慢速烘干工艺（120~150℃），这对于控制厚膜键合层的平整性、保证芯片与衬底平行非常重要。烘干之后，粘合芯片在600℃最终固化温度下进行固化处理。

优化过的金厚膜粘合芯片工艺使得无机粘接剂沿着厚膜和衬底界面方向充分扩散，增强了芯片与陶瓷衬底之间的粘合力。同时，这种工艺能够防止粘合上的半导体芯片暴露在高于最终固化温度（600℃）的温度环境中。这个工艺的第二条优点是芯片和衬底之间厚膜的分布（在最终固化之后）能够得到很好的控制，因为只需要运用最小量的厚膜材料将芯片粘合到固化过的厚膜焊盘上。因此，任何由芯片和衬底界面的厚膜材料不均匀性导致的潜在问题都有可能避免。

在金薄膜金属化区域的顶部通过热压键合工艺键合上直径0.001in的金线，而后在其上覆盖金厚膜。厚膜材料可以用来强化金薄膜顶部，并使引线键合更加稳固。首先，在金薄膜金属化区域顶部涂敷上厚膜，然后在150℃下烘干。最终在粘合芯片工艺中得到固化（600℃）。

最近，一种约500℃低固化温度的以铂厚膜和玻璃为基础的导电芯片粘合材料得到了初步应用，它直接将SiC芯片粘合到封装衬底的金和铂金属化焊盘上，仅仅需要温度约500℃的一步固化过程，能为SiC器件的背面金属化提供各种欧姆接触。用此种材料将SiC MESFET器件粘合到金厚膜金属化的96% Al_2O_3封装衬底上，可以用来作长期的高温测试。芯片粘合材料首先涂在衬底上，并在125~150℃下烘干。然后将SiC芯片粘合到烘干后的粘合材料上，在500℃下固化。重掺杂的0.001in金线用作器件与Al_2O_3衬底上的金属化区域的电互连，直径0.01in金线用作封装衬底到室温下的测量仪器终端的二级电互连，这些金线直接延伸到封装腔之外，与热电测试端相连。利用这种封装和测试系统，MESFET器件在500℃空气环境中进行了持续2000h的不间断电学测试。

12.4.3.3 电学测试

图12-9给出了在室温以及500℃不同加热时间下分别测量粘合上的SiC测试二极管（见图12-8）的*I-U*特性曲线。正向偏置下的最小动态阻抗（d*U*/d*I*）可以由*I-U*曲线推导出，用来描述粘合芯片结构的阻抗上限，同时监测粘合芯片的阻抗稳定性，如图12-9所示。动

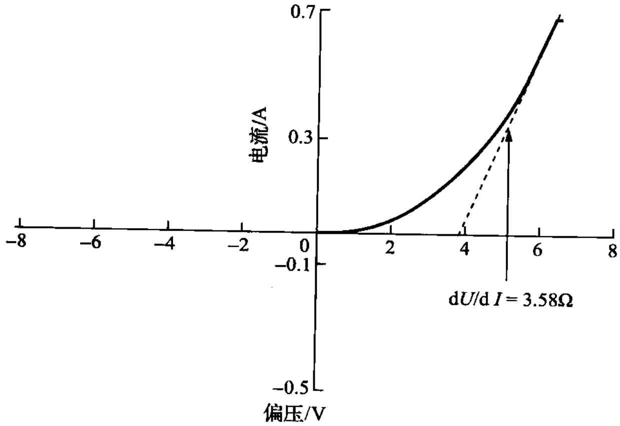


图12-9 500℃氧化性气体中持续测试1000h后，500℃下粘合SiC测试二极管的*I-U*曲线

态阻抗依次包括金和 Ti-SiC 界面的正向动态阻抗、SiC 晶片体阻抗、粘合材料和界面阻抗、键合引线阻抗和测试引线阻抗。测试引线阻抗和键合引线阻抗可以单独测试，并从总阻抗中去除。首先在室温下进行粘合器件的 *I-U* 特性测量。器件表现出整流特性，最小动态阻抗在正向偏置下约为 2.6Ω，见图 12-10。然后，将温度升高到 500℃（大气中），在此条件下周期性地测量二极管的 *I-U* 特性，持续 1000h。在最初的 70h 中(500℃)，正向偏置下的最小动态阻抗有微小的提升，从 3.3Ω 升至 3.8Ω。此后，最小动态阻抗略微降低，维持在 3.1Ω 的平均水平。然后将二极管冷却到室温并再次进行测量。室温下最小正向动态阻抗测量为 3.3Ω。500℃ 的热处理过程中，器件 *I-U* 特性曲线随时间的变化没有任何意义。然而，粘合二极管的最小动态阻抗在整个测试时期和温度区间内都维持在很小的值，这表明粘合芯片的阻抗低并且相当稳定。

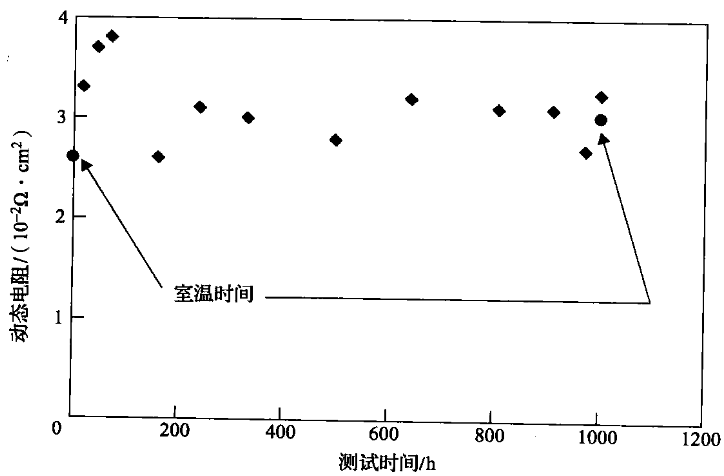


图 12-10 通过 *I-U* 数据计算的最小特定动态阻抗（面积平均值）对比 500℃ 热处理的时间图。这个阻抗包括 Au(Ti) /SiC 整流界面阻抗、SiC 晶片阻抗、芯片粘合材料和界面阻抗。去除了键合引线和测试引线阻抗

利用晶体管曲线示踪器测试封装后的 SiC MESFET 60Hz 下的特性。电学测试是在 500℃ 气体环境中存放一夜以后进行的。栅压在 -20 ~ 0V 之间，源漏 *I-U* 曲线从 0 ~ 30V 持续扫描。测试中衬底偏压为 0 或者 -20V。对沟道-衬底二级管的 *I-U* 特性也进行了测量，测量时衬底加偏压，源漏栅接地。图 12-11 给出了在 500℃ 气体环境中持续 500h 的工作和测试之后，SiC 高温 MESFET 不同栅压下的 *I-U* 曲线 [Neudeck 等人，2004]。在最初的 500h 中，SiC MESFET 晶体管正常工作条件下性能的变化小于 10%，这表明粘合芯片结构性能令人满意。

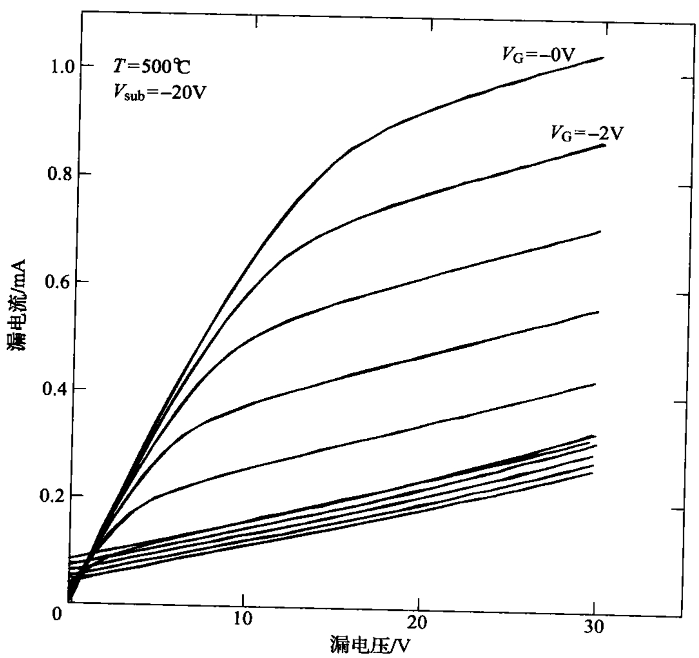


图 12-11 500℃ 环境中 558h 持续工作后，500℃ 下不同栅偏压下封装后的 SiC MESFET 漏电流对比源漏电压图

12.5　粘合芯片结构的热机械特性

采用传统的粘合芯片，其典型结构是芯片背面使用薄粘合层粘合到衬底上，而粘合层使用前面部分讨论的金厚膜材料（见图 12-8）。如前所述，影响封装高温 MEMS 热机械可靠性最重要的因素是粘合芯片结构的热应力，因此，将整体芯片粘合层的热应力对于器件机械结构的影响降到最低是材料选择、结构设计和粘合工艺优化的指导方针。

我们首先列出粘合芯片结构热机械行为的静态位移控制方程，来分析材料特性以及其他决定结构热机械特性的因素。随后，使用非线性有限元分析的模拟结果来讨论粘合芯片结构的热机械特性优化 [Lin 和 Chen，2002]。

12.5.1　控制方程和材料特性

假设粘合芯片结构中的温度分布是静态的（$\frac{\partial T}{\partial t}=0$）和均匀的（$\frac{\partial T}{\partial x}=\frac{\partial T}{\partial y}=\frac{\partial T}{\partial z}=0$），作用在整个结构上的外力为零，粘合芯片系统的一般热机械控制方程如下：

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 v}{\partial x\partial y}+\frac{\partial^2 w}{\partial x\partial y}+(1-2\nu)\nabla^2 u=0 \tag{12-1}$$

$$\frac{\partial^2 v}{\partial y^2}+\frac{\partial^2 u}{\partial x\partial y}+\frac{\partial^2 w}{\partial y\partial z}+(1-2\nu)\nabla^2 v=0 \tag{12-2}$$

$$\frac{\partial^2 w}{\partial z^2}+\frac{\partial^2 u}{\partial x\partial z}+\frac{\partial^2 v}{\partial y\partial z}+(1-2\nu)\nabla^2 w=0 \tag{12-3}$$

其中，$\nabla^2=\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}$，$u$、$v$ 和 w 分别是 x、y 和 z 方向上的偏移，ν 是材料的泊松比。

法线上的应力分布由材料特性、温度和偏移量决定 [Lau，1998]：

$$\sigma_x=\frac{\lambda}{\nu}\left[(1-\nu)\frac{\partial u}{\partial x}+\left(\frac{\partial v}{\partial y}+\frac{\partial w}{\partial z}\right)\right]-\beta(T-T_o) \tag{12-4}$$

$$\sigma_y=\frac{\lambda}{\nu}\left[(1-\nu)\frac{\partial v}{\partial y}+\left(\frac{\partial w}{\partial z}+\frac{\partial u}{\partial x}\right)\right]-\beta(T-T_o) \tag{12-5}$$

$$\sigma_z=\frac{\lambda}{\nu}\left[(1-\nu)\frac{\partial w}{\partial z}+\left(\frac{\partial u}{\partial x}+\frac{\partial v}{\partial y}\right)\right]-\beta(T-T_o) \tag{12-6}$$

由 u、v 和 w 减小的切应力成分：

$$\tau_{xy}=\frac{E}{2+2\nu}\left(\frac{\partial u}{\partial y}+\frac{\partial v}{\partial x}\right) \tag{12-7}$$

$$\tau_{yz}=\frac{E}{2+2\nu}\left(\frac{\partial v}{\partial z}+\frac{\partial w}{\partial y}\right) \tag{12-8}$$

$$\tau_{zx}=\frac{E}{2+2\nu}\left(\frac{\partial w}{\partial x}+\frac{\partial u}{\partial z}\right) \tag{12-9}$$

其中，$\lambda=\frac{\nu E}{(1+\nu)(1-2\nu)}$，$\beta=\frac{\alpha E}{1-2\nu}$ · E 是弹性模量，α 是热膨胀系数。

材料特性 α、E 和 ν 通常随芯片、粘合层和衬底的不同而不同。如果在一个特定温度下没有残余应力，例如芯片粘合时的温度，那么粘合芯片结构的热膨胀系数不匹配就是产生热

机械应力的主要因素。当分别列出粘合芯片结构组装中芯片、粘合层、衬底边界值时，这种状况就会表现得更加明显。在芯片与粘合层以及粘合层与衬底间的边界处有关于界面力的项，它由材料热膨胀系数不匹配或者残余应力生成。在没有残余应力并且热膨胀系数匹配的情况下，不存在关于界面力的项，方程的解为零。

在传统 IC 封装的温度范围内，所有这些材料特性可以被认为是不变的。然而当温度范围扩大到500℃时，求解方程的精确解过程中，材料特性的温度相关性必须定量地考虑进去。

芯片与粘合层界面以及粘合层与衬底界面的边界条件，很大程度上由键合质量以及芯片粘合层界面和粘合层衬底界面的热机械稳定性所决定。最简单的边界条件的模型是理想键合，也就是整个温度范围内界面处的位移分量具有连续性：

$$u|_{S_s+}=u|_{S_s-},v|_{S_s+}=v|_{S_s-},$$
$$w|_{S_s+}=w|_{S_s-},u|_{S_a+}=u|_{S_a-},$$
$$v|_{S_a+}=v|_{S_a-},w|_{S_a+}=w|_{S_a-}。$$

其中，S_s是芯片与粘合材料界面，S_a是粘合材料与衬底界面。

热机械应力对材料或组分性能的影响通常是通过 Von Mise 应力、$\sigma_{VM}=1/2S_{ij}S_{ij}$（偏移的应力张量，$S_{ij}=\sigma_{ij}-1/3\sigma_{\alpha\alpha}\delta_{ij}$其中 $i=j$ 时 $\delta_{ij}=1$，$i\neq j$ 时 $\delta_{ij}=0$），或者最大主应力 σ_{MP}来衡量的［Giacomo，1996］。

假定：

1. 衬底尺寸远远大于芯片尺寸，衬底材料是非晶/多晶的。
2. 芯片的基本晶面平行于粘合层界面，在方位角平面上是各向同性的。
3. 界面的边界条件由理想键合决定；在芯片与粘合层界面以及粘合层与衬底界面的位移分量都是连续的。
4. 粘合芯片结构处于均匀的温度环境中。

最大热应力分布、Von Mises 应力或者最大主应力，基本上是芯片厚度（θ_d）、粘合材料层厚度（θ_a）、芯片材料特性 α、E 和 ν（E_d、α_d和 ν_d）、粘合材料特性（E_a、α_a和 ν_a）、衬底材料特性（E_s、α_s和 ν_s）以及相对于热应力释放温度的偏移 $T-T_R$（T_R是热应力释放温度）这些参数的函数，即：

$$\sigma=\sigma(x,y,z,l,\theta_d,\theta_a,\theta_s,\overrightarrow{M_d},\overrightarrow{M_a},\overrightarrow{M_s},(T-T_R))=0 \tag{12-10}$$

其中，l 是芯片尺寸参数，$\overrightarrow{M}_{d,a,s}$分别是芯片、粘合材料和衬底的材料特性参数。

对于500℃工作环境的封装，由于工作温度范围要远远大于传统 IC，为了得到精确表征的应力和应变分布，材料特性的温度相关性以及非线性因素均需要考虑。一般情况下，如果封装尺寸远大于芯片，σ 则与芯片中心垂直轴线对称。例如，若芯片是方形的，则 σ 关于芯片中心垂直轴线近似横向四重（90°）对称。当芯片表面背离晶体基面时，σ 由背离基面的角度决定，σ 在水平方向上的对称性从 90°变为镜面对称。理想情况下，如果芯片、粘合材料和衬底的热膨胀系数在整个工作温度范围内是一致的，组装过程则是在瞬间释放，那么在任何温度下：

$$\sigma=\sigma(x,y,z,l,\theta_d,\theta_a,\overrightarrow{M_d}=\overrightarrow{M_a}=\overrightarrow{M_s},(T-T_R))=0 \tag{12-11}$$

在 T_R下，芯片粘合结构组装在很大程度上达到了释放：$\sigma=\sigma(x,y,z,l,\theta_d,\theta_a,\overrightarrow{M_d},\overrightarrow{M_a},\overrightarrow{M_s},(T=T_R))=0$。

有时应力释放温度下，应力可能并没有彻底释放，但是会达到最小值，那么这个最小值取决于芯片粘合材料本身、芯片粘合工艺的物理化学过程以及芯片粘合的热过程。

以厚膜材料基础上的芯片粘合为例，如果最后固化之后的冷却过程非常迅速，以至于热应力还来不及通过低温下的充分扩散达到释放，那么基本上 T_R就是最终固化温度。如果冷却过程足够缓慢以至于在低温下达到释放状态，那么 T_R就会低于最终固化温度。因此，T_R最初由芯片粘合过程温度决定，但也会随着粘合后的热过程而变化。我们不期望出现 T_R与热过程的相关性，因为这会使器件反应的重复性出现问题。基本的物理和化学粘合过程毫无疑问地对 T_R有很大的影响。对于一些芯片粘合材料和粘合工艺，如相变材料，T_R可能并不是粘合过程的温度。

除了粘合层材料特性的直接影响以外，芯片与粘合层界面以及粘合层与衬底界面的热机械特性对于粘合芯片结构的热应力和应变分布也是非常重要的。界面剪切弹性和塑性特征、界面疲劳度和蠕变特性，以及它们的温度相关性都是由组成界面材料的物理化学相互作用决定的。如果材料在界面处发生化学反应，则会形成中间相，并有可能由此决定界面热机械特性。中间相的热机械特性毫无疑问对于整个粘合芯片结构的热机械特性是很重要的。

为了提高粘合芯片结构的热机械稳定性，结构的热机械特性需要被局部地或者全局性地优化。优化方法包括材料选取、结构设计和工艺控制。局部优化方针是降低器件机械操作部分的局部最大热应力，使热应力对于机械操作的影响最小。全局优化方针是减小加权全局应力。在决定了芯片材料和芯片尺寸后，用以优化粘合芯片结构热机械特性的参数有$\overrightarrow{M_a}$，$\overrightarrow{M_s}$，θ_a和 T_R。

热机械控制方程中，式（12-1）和式（12-3）太过复杂，以至于即使是对于简单的边界几何形状，也很难得到方程组的解析解。材料特性与温度的非线性关系使得得到方程组的解析解是几乎不可能的。然而有限元分析法为粘合芯片结构的热机械特性模拟和优化提供了一个强有力的工具，通过材料选取、结构设计和工艺控制方式进行模拟和优化，数值计算使得计算大温度范围内的封装成分的热机械结构成为可能。然而在优化大温度范围内工作的粘合芯片结构方面，有限元分析模拟并不适用，原因如下：

1. 像有限元分析之类的数据计算有时会非常困难，尤其是当 MEMS 器件的边界几何构造很复杂并且机械结构的尺寸远小于粘合芯片尺寸的时候［Rudd，2000］。
2. 目前，许多应用于大温度范围和高温条件的电子和封装材料的热机械、疲劳度和蠕变特性并没有完全了解清楚。
3. 如果芯片的粘合过程基于相转变现象，那么相转变前后粘合材料的热机械特性的变化细节可能得不到量化。
4. 如果界面处发生化学反应，那么其定量机械模型的建立是非常困难的，尤其是当中间相层存在多种化学成分形式。

Lin 和 Zou 使用硅应力监测芯片来测量粘合芯片结构的表面应变和应力［Lin 等人，1997；Zou 等人，1999］。利用这种独特的实时监测应变和应力的方法，用高温 SiC 应力监测芯片，就可以用来监测和优化高温 MEMS 封装的芯片粘合结构。

12.5.2 粘合芯片结构的热机械模拟

对于高温 MEMS 封装，粘合芯片结构的热机械可靠性需要从两个层面上阐述：①热机械应力对粘合芯片结构造成的机械损伤；②热应变和应力对于器件的机械操作的影响。二者

的故障都来源于粘合芯片的热机械应力。在这一节剩下的部分，将给出金厚膜基础上的 SiC 粘合芯片结构的有限元分析模拟结果 [Lin 和 Chen，2002]，并作为优化粘合芯片高温 MEMS 封装的示例进行分析。

12.5.2.1 高温材料特性

表 12-1 给出了 SiC、Au、AlN、96% Al_2O_3用于有限元分析模拟的基本热学特性与机械特性，以及其温度相关性 [Lin 和 Chen，2002]。大温度范围内，AlN 的弹性模量的温度相关性还未报道过，所以预设其为一个常量，等于室温下的数据。4H 单晶 SiC 和 AlN 的泊松比未知，这里通过其他的碳化物和氮化物来估算出它们的值。假定 4H SiC 的热学特性和机械特性为各向同性的，那么由于金厚膜材料的屈服强度也尚未发表，所以模拟时使用 650 ~ 3000 psi 这一阈值范围。然而使用低端的屈服强度值进行数据计算会经常发散，所以计算上比较困难。很明显高温 MEMS 封装所需要的材料特性仍没有完全获知。

表 12-1 用于粘合芯片结构的有限元分析模拟 SiC、Au、96% Al_2O_3 和 AlN 的基本材料特性

温度/℃	CTE ($\times10^{-6}$/℃)	E ($\times10^{6}$psi)	V
AlN 材料特性			
-15	3.14	50.0	0.25
20	3.90	50.0	0.25
105	5.36	50.0	0.25
205	6.51	50.0	0.25
305	7.25	50.0	0.25
405	7.76	50.0	0.25
505	8.25	50.0	0.25
605	8.72	50.0	0.25
705	9.09	50.0	0.25
Au 材料特性			
-15	14.04	11.09	0.44
20	14.24	10.99	0.44
105	14.71	10.83	0.44
205	15.23	10.59	0.44
305	15.75	10.28	0.44
405	16.29	9.92	0.44
505	16.89	9.51	0.44
605	17.58	9.03	0.44
705	18.38	8.50	0.44
96% Al 材料特性			
-15	5.34	44.00	0.12
20	6.20	44.00	0.12
105	7.83	43.58	0.12
205	8.48	43.06	0.12

（续）

温度/℃	CTE（$\times10^{-6}$/℃）	E（$\times10^{6}$psi）	V
96% Al 材料特性			
305	8.89	42.51	0.12
405	9.28	41.93	0.12
505	9.65	41.34	0.12
605	10.00	40.74	0.12
705	10.33	40.13	0.12
SiC 材料特性			
-15	2.93	66.72	0.3
20	3.35	66.72	0.3
105	3.97	66.42	0.3
205	4.23	66.08	0.3
305	4.46	65.74	0.3
405	4.68	65.39	0.3
505	4.89	65.05	0.3
605	5.10	64.71	0.3
705	5.29	64.36	0.3

12.5.2.2　应力分布和芯片尺寸效应

图12-12a和图12-12b给出了室温下四分之一SiC-Au-AlN粘合芯片结构的Von Mise应力和最大主应力分布等值线图，假定应力释放温度为600℃。在金厚膜层界面水平方向上，芯片内的应力基本上随着与芯片粘合界面中心的距离变大而增长，应力在接近芯片边缘处达到最大值，尤其是在转角位置。这种结果是由边界处的切应力决定的，而通常切应力在芯片边缘和转角处达到最大（与中心点距离最远，DNP）。通过这些结果可以推测，最大热应力会随着芯片尺寸或者粘合区域的增大而急剧增大。在竖直方向上，应力随着与界面距离增大而迅速减小。在芯片中心区域，芯片表面的应力是界面应力的1/80。这种热应力分布特性表明如果热膨胀系数匹配没有得到很好的控制，倒装键合高温MEMS器件是不可行的，同时也意味着厚的芯片（或者存在芯片相同材料的应力缓冲层）可以极大地减小芯片表面区域的热应力。

图12-12c给出金厚膜层的等效塑性应变（EPS）。由于与SiC芯片有着相同的物理机械结构，当与中心点距离较远时，金层中的最大塑性应变区域也同样位于转角处。这个发现再次表明更小尺寸的芯片或者粘合区域会更好地满足粘合芯片结构的热机械可靠性要求。

12.5.2.3　衬底材料的影响

与AlN衬底相比，96%的Al_2O_3衬底有相对高的热膨胀系数（室温下，约为6.2×10^{-6}/℃；而AlN的约为3.9×10^{-6}/℃）。为了表征衬底材料对于芯片粘合结构的热机械应力的影响，运用有限元分析法进行模拟，计算出使用两种衬底时SiC芯片中的最大应力以及金厚膜粘合层中的最大等效塑性应变EPS [Lin和Chen，2002]。假定金厚膜的屈服强度是3000psi，那么计算结果表明，使用AlN衬底会使SiC芯片的最大Von Mise应力提升0.29个因子，衬底

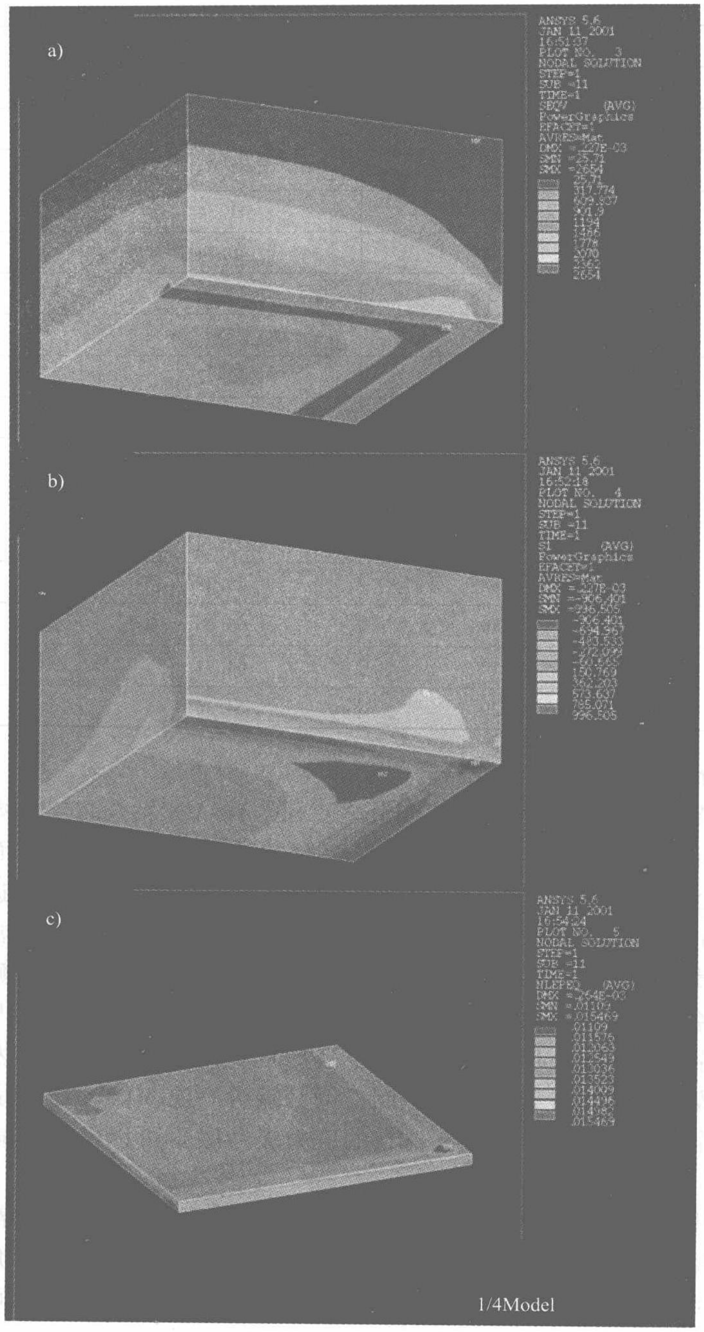


图 12-12 （见彩插图 12-12）SiC 芯片和金厚膜层中的热应变和应力分布

a）SiC 芯片中 Von Mise 应力分布 b）SiC 芯片中最大主应力分布 c）金厚膜层中的等效塑性应变

的 Von Mise 应力提升 0.33 个因子，金厚膜层的 EPS 提升 0.42 个因子。在热应变和应力方面的改善将延长疲劳寿命 4.3 ~ 9.0 个因子（假定 Coffin-Mason 模型的幂律指数 C 分别是 −0.4和 −0.6）。所以，考虑粘合芯片结构的热机械可靠性，对于 SiC 高温 MEMS 器件，

AlN 作为衬底更适合（相对于96% Al_2O_3），因为 AlN 的热膨胀系数要更接近 SiC。

SiC 材料是对于 SiC 器件封装的另一个很好的衬底材料选择，但是目前单晶 SiC 材料成本要远远高于适合封装的陶瓷材料。α-和 β-多晶 SiC 材料的热膨胀系数与单晶 SiC 的非常接近，是封装高温工作的大型 SiC 芯片的理想衬底材料，然而，这些材料的电介常数和耗散系数非常高［Johnson，1999］，必须降低多晶 SiC 表面的电导率才能作为封装材料，不过仍然只适用于低频应用，因为它们有过高的耗散系数。

12.5.2.4 粘合层厚度的影响

金粘合层对粘合芯片结构的热机械特性的影响主要在以下两个方面：

1. 直接界面效应：金与 SiC 芯片和衬底均形成界面，所以金层的材料特性和分布直接影响到芯片和衬底中的热应力分布。

2. 耦合效应：作为芯片和衬底的中间层，金机械结构上连接了芯片和衬底。

当中间层非常厚时，衬底与芯片互相之间去除了耦合效应，因此第二种效应消失，第一种效应占主导地位；如果中间层的厚度趋近于零，那么芯片和衬底直接耦合到一起，金的材料特性影响为零，第二种效应占主导地位。

图 12-13a 和图 12-13b 给出 SiC 芯片和衬底中的最大 Von Mise 应力与金粘合层厚度 θ_a 的对应关系图。对于 AlN 衬底，当 θ_a 从 20μm 变化到 50μm 时，SiC 芯片的最大应力降低了 0.75 个因子；而对应于 Al_2O_3 衬底，在 θ_a 的相同变化下，SiC 芯片的最大 Von Mise 应力降低了 0.5 个因子。金层厚度的增加同样能够大大降低 Al_2O_3 衬底中的应力，如图 12-13b 所示。图 12-13c 给出了金层的最大等效塑性应变（EPS）与 θ_a 的对应关系图。当 θ_a 从 20μm 增长到 50μm 时，AlN 和 Al_2O_3 衬底上的金层的 EPS 都极大地降低了。图 12-13d、e 给出了 SiC 芯片和衬底中的最大应力以及金粘合层的 EPS 值与金厚膜材料的屈服强度的对应关系图。

12.5.2.5 应力释放温度的影响

除了芯片、粘合层和衬底材料特性的温度相关性以外，粘合芯片结构的热机械应力也与相对应力释放温度 T_R 的温度偏移有关，T_R 是整个结构达到释放状态的温度。因此，粘合芯片结构的应力释放温度也是决定其特定温度下热机械特性的一个重要因素。通常，相对应力释放温度的偏移越大，存在于粘合芯片结构中的热机械应力也越大。对于使用扩散基础上的键合芯片粘合过程（比如厚膜材料基础上的芯片粘合），应力释放温度很可能与固化温度很接近。对于相转变基础上的芯片粘合工艺，在工艺和粘合温度下会存在残余热应力，因为在相转变过程中材料特性会发生变化。在这种情况下，在特定温度下粘合芯片结构的热应力分布会达到最小值，但是不会达到完全释放状态。

为了衡量应力释放温度对于粘合芯片结构热应力的影响，通过有限元分析法模拟得到室温下结构的应力分布，模拟过程假定结构在不同的温度达到释放状态（从 300℃到 600℃）。图 12-14a ~ c 给出芯片和衬底中的最大 Von Mise 应力以及金厚膜层的 EPS 与应力释放温度的对应关系图。如果应力释放温度能够从 600℃降到 300℃，那么芯片中的最大 Von Mise 应力能够降低 0.8 个因子，金厚膜层的最大等效塑性应变 EPS 能够降低 0.5 个因子。与应力降低相关的疲劳寿命延长了 3 个因子（假定 Coffin-Mason 模型的幂律指数 C 是 −0.6）。理想情况下，当应力释放温度是工作温度范围的平均值时，粘合芯片结构的热机械特性达到最优化，但物理实现上通常不是这样。

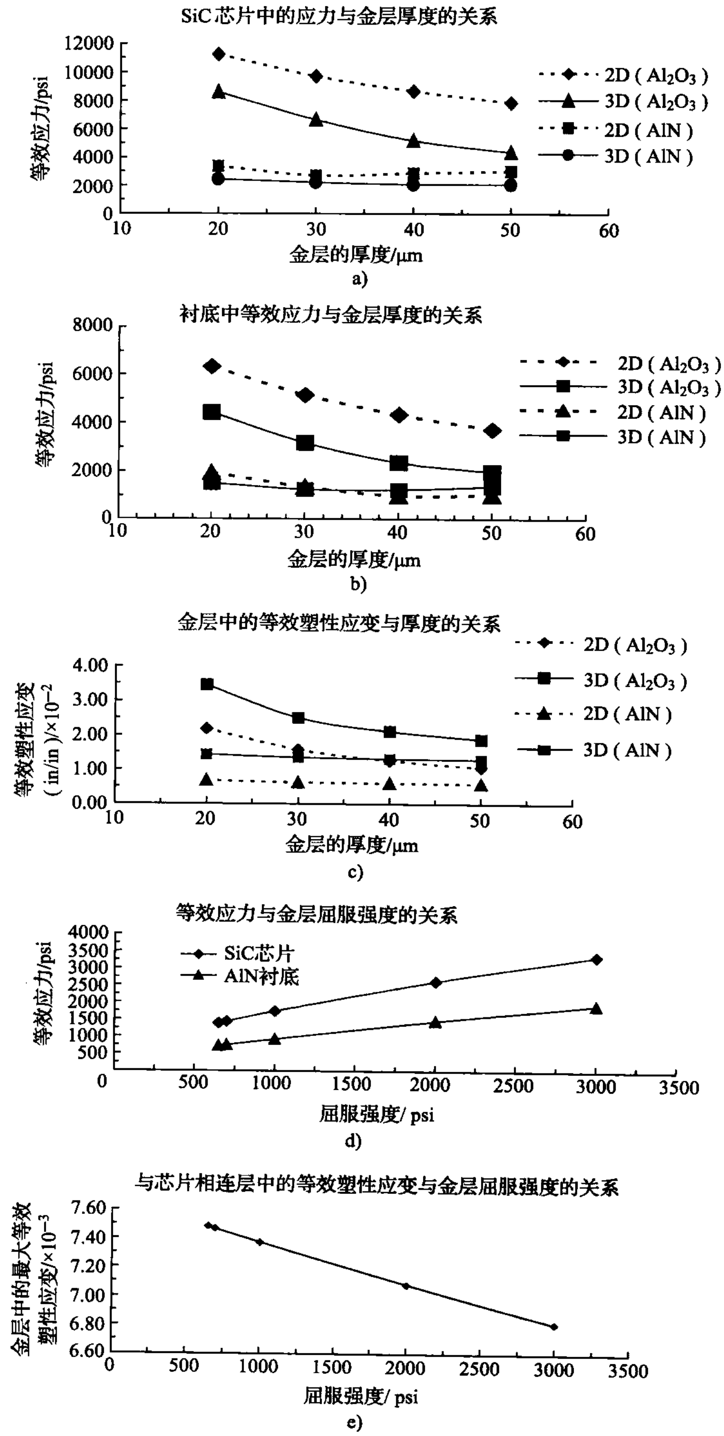


图 12-13

a) ~c) SiC 芯片、衬底和金粘合层与金厚度的关系 d)、e) 金厚膜材料的屈服强度与应变和应力的关系

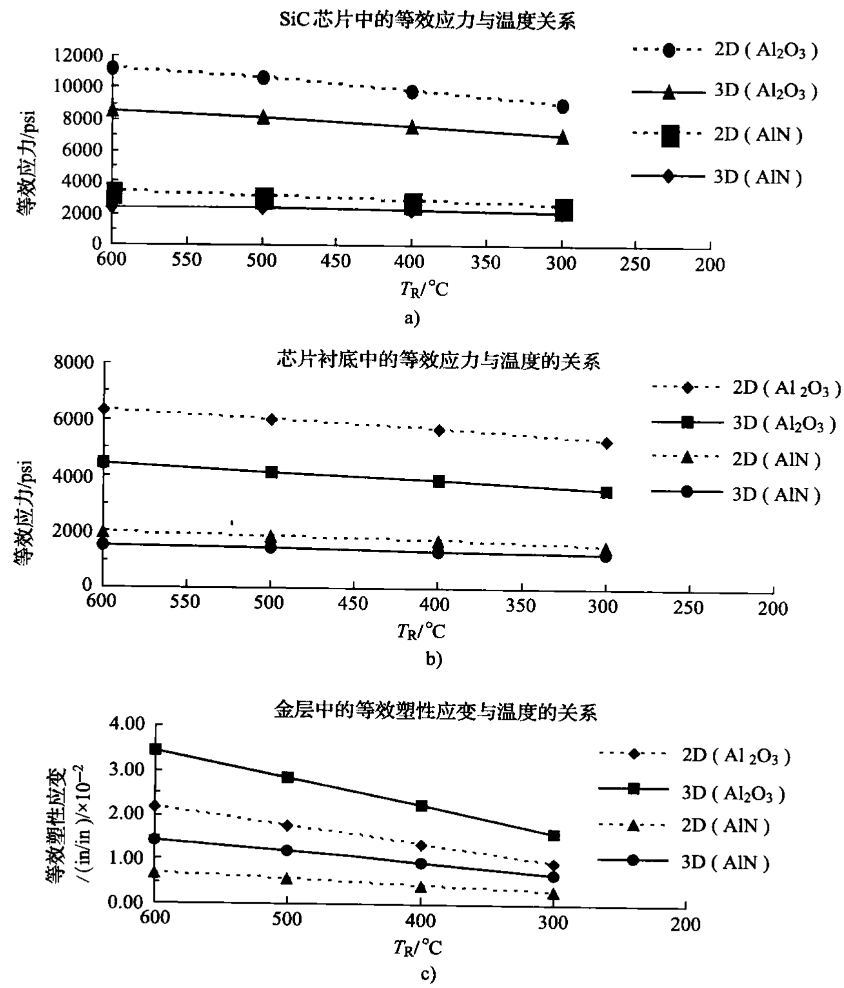


图 12-14　SiC 芯片、衬底和金粘合层的最大应变和应力与松弛温度的关系

从数学上讲，粘合芯片的热机械特性最优化问题是个复杂的多参数问题。所以，即使数据计算是可行的，优化过程也必须考虑计算中所用到的方法和数据。

12.6　高温陶瓷封装系统

12.6.1　芯片级封装

基于 12.4 节介绍的高温封装材料系统，NASA Glenn 研究中心开发了芯片级封装和印刷电路板 PCB 的原型。低功率的 96% Al_2O_3、92% Al_2O_3和 AlN，以及高温 SiC 电子和传感器元件的 8 管脚 I/O 芯片级封装，如图 12-15 所示。根据衬底材料选取相应的金厚膜金属化规则。12.4.3.2 节讨论的两种导电芯片粘合材料对于这种封装方式的金厚膜金属化规则都是可行的。封装中的金厚膜金属焊盘对于纯金线和掺杂金线均可进行引线键合。

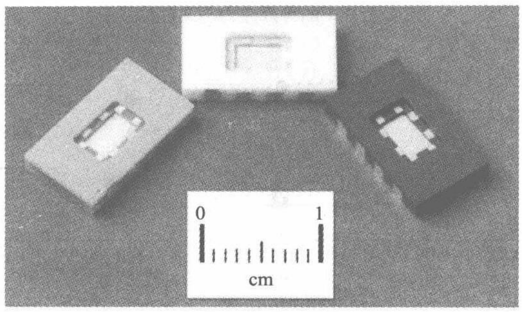


图 12-15 AlN（左）、96% Al_2O_3（上）和 92% Al_2O_3（右）金厚膜金属化的芯片级封装。这些 8 管脚（I/O）的封装由 NASA 格林研究中心为在 500℃工作的低功率 SiC 电子和传感器件所开发

12.6.2 印制电路板

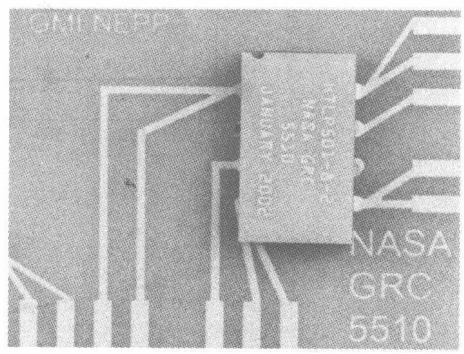


图 12-16 为图 12-15 所示的 8 管脚 AlN 封装设计的 AlN 衬底和金厚膜金属化基础上的印制电路板

图 12-15 给出了针对 Al_2O_3和 AlN 芯片级封装所设计的 PCB 板，其可以对芯片级封装和封装器件进行测试。这些 PCB 板使用与芯片级封装相同的衬底和金属化材料。芯片级封装元件通过玻璃或者陶瓷粘接剂粘合到 PCB 板上。芯片级封装元器件与 PCB 板的电气互连是通过低固化温度的导电粘接剂实现的。图 12-16 是一种封装到 PCB 板上的 AlN 芯片级封装元器件。最近有研究表明，金属粉末的固化温度随着粉末颗粒尺寸的减小而降低。粉末表面积对体积比的增加，对于基于扩散的固化过程是很重要的，据此，纳米尺寸的金粘结剂粉末是低温厚膜互连的最佳选择。

12.7 相关讨论

将 MEMS 器件的多功能性与恶劣环境下的耐受性和可操作性相结合，引领了新一代的恶劣环境中的 MEMS 器件的研究与开发，带来了航空航天和民用的革命。然而，这些革命性器件的封装，在器件封装领域产生了新的挑战，需要发展适应恶劣工作环境的具有良好物理化学特性的新型封装材料，满足微结构和微机械工作要求的新型封装结构和设计，以及使用这些新型材料制作新型封装结构的新型封装工艺。

12.7.1 新型材料

适用于恶劣环境且在大温度范围应用的理想粘合芯片材料，除了要求在高温和腐蚀环境下具有良好的化学和电学稳定性以外，还必须具有良好的热传导性和电传导性，同时，材料的热膨胀系数应与芯片和陶瓷衬底材料相匹配。理想情况下，如果衬底与芯片的热膨胀系数有微小差别，那么粘合材料应该能够弥补此失配。低弹性模量和窄弹性范围的材料能够帮助吸收热应变，从而减小芯片和衬底中的应力，然而，这会因为积累永久性的应变而在动态热

环境中降低粘合芯片材料的寿命。我们将前文列出的特殊材料需求与碳纳米管CNT的特性进行对比，发现碳纳米管是满足所有要求的芯片粘合层的理想材料［Saito等人，1998；Hone等人，2000］，［Wong等人，1997；Hernandez等人，1998；Poncharal等人，1999；Salvetat等人，1999；Yu等人，2000］，但是单壁碳纳米管的切变模量较低［Salvetat等人，1999］，每个碳纳米管临近碳原子壁间的石墨连接使临近管壁间的相互作用降低［Girifalco等人，2000］。综合以上碳纳米管特性，我们设想一种全新型的芯片粘合材料，如果碳纳米管能够在SiC晶片的碳面垂直生长（SiC晶体的碳面通常用于芯片粘合，因为硅面适合制作电子器件），那么这就能提供一种拥有极好的热传导性和电传导性、良好机械强度和低横向弹性模量的理想中间层；并且，它还可能拥有特别的承受力来处理芯片和衬底热膨胀系数的不匹配性。图12-17是运用碳纳米管作为粘合芯片中间层的示意图，能够去除芯片和衬底间的机械耦合效应。

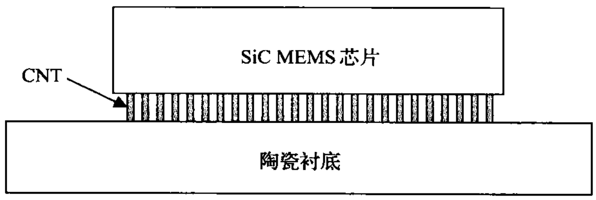


图12-17 使用碳纳米管作为中间层的粘合芯片结构示意图，这种中间层可以使SiC芯片和衬底的热膨胀系数相匹配

12.7.2 新型结构

如前所述，在大温度范围内，抑制粘合芯片结构的热应力是高温MEMS封装的热机械特性要求。这里介绍一种新结构用来在器件机械工作的部分吸收热应变进而减小热应力［Garcia和Sniegowski，1995］，该结构可以在机械操作部分和芯片底部之间加工制作，用以去除机械操作部分横向方向上与器件其余部分的热机械耦合作用。或者在器件芯片和封装衬底间加工制作，用以去除整个芯片与封装环境的耦合作用。类似的结构同样可以运用在恶劣环境下的MEMS封装。Madou（1997）概述了常规MEMS封装的各种抑制热应力的方法，其中一些方法可以改进应用于高温MEMS封装。

Li和Tseng提出了一种MEMS加速度计的“四点”低应力芯片粘合方法，降低了由于热膨胀系数不匹配导致的芯片表面应变［Li和Tseng，2001］。有限元分析表明，当在芯片四个角上的芯片键合“点”面积很小时，能够在很大程度上减小应力，这种粘合芯片结构能够极大地减小或者去除芯片中心处的横向法线应力。然而这种方法并不能够减小芯片中的侧面法线反向的应力，但这种应力对于振动膜压阻MEMS传感器是非常重要的。

如12.5.2.2节讨论过的，粘合芯片结构中SiC芯片的热机械应力，会随着与SiC-金层界面的纵向距离增大而迅速减小，其中SiC和金层有着不同的热膨胀系数。水平方向上，最大热应力随着芯片尺寸或者芯片粘合区域的增大而迅速增大。这预示了一种简单有效的热应力抑制方法，即将芯片部分粘合到封装衬底中而不是全部粘合上，使器件机械工作部分与芯片直接粘合区域有一定的横向距离，通过这种方法使得非粘合部分的应力降低。图12-18给出了这种低应力粘合芯片结构的侧面图，图12-19a和图12-19b给出了图12-18所示的粘合

芯片结构中二分之一 SiC 芯片的顶部和底部的 Von Mise 应力分布等值线图。基本上，产生的应力从直接粘合区域向着非粘合区域迅速减小，在非粘合区域的总体应力水平较低。

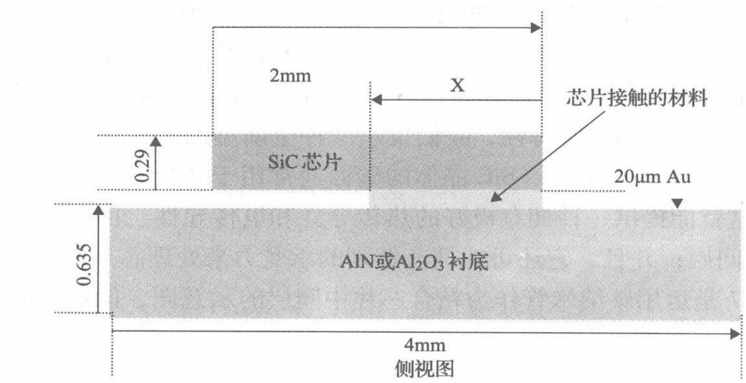
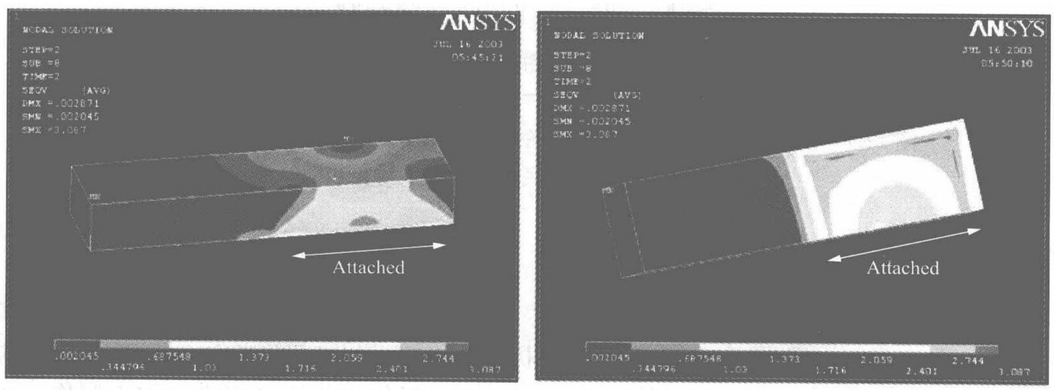


图 12-18　一个减小水平方向应力的粘合芯片结构的侧面图。其中 X（0mm < X < 2mm）是器件设计和封装需求决定的参量，如机械强度和共振频率要求



a)　　b)

图 12-19　（见彩插图 12-19）使用 20μm 金互连 AlN 衬底上部分粘合的 SiC 芯片的热应力有限元分析法模拟。粘合区域是 1mm × 1mm。所有应力的单位是 MPa

a）部分粘合的 SiC 芯片上半部的 Von Mise 应力分布图。粘合区域是 1mm × 1mm

b）部分粘合的 SiC 芯片下半部的 Von Mise 应力分布图。粘合区域是 1mm × 1mm

使用类似方式，可以只将芯片的一个边粘合到衬底上。这种低应力粘合芯片结构是非常有效的，尤其是在释放垂直于粘合芯片界面方向上的热机械应变和应力的方面，因为芯片在这个方向上没有被直接约束。这种低应力粘合芯片结构的优点是在所有非粘合的芯片区域的应力都较低。这种结构的缺点是有可能导致竖直方向上的悬梁式振动［Chen，2003］。

12.7.3　新工艺

为了适应 MEMS 器件的微尺寸机械特性及其机械操作，封装环境需要满足加工和对准过程的微机械要求。有一种新型有机溶液自组装方法，可以用来将微尺寸的 GaAs 发光二极管（LEDs）集成到微机械加工的硅衬底上［Yeh 和 Smith，1994］。在乙醇溶液中 GaAs LEDs 悬浮在微加工硅晶片上，宏观上的振动会使 LEDs 在溶液中随机晃动，当 LEDs 碰撞到硅晶片上的空缺上时，由于表面-酒精-表面的相互作用，使得 LEDs 结合进去并得到最低的

势能。这种相互作用相当大，使得外部振动引起的溶液搅动不会使卡住的 LEDs 脱离出来。这个例子很好地说明了各种级别的新型非常规 IC 封装技术是如何运用到 MEMS 器件封装中的。

键合是圆片级封装的关键工艺步骤。Madou（1997）概述了为硅基 MEMS 封装发展的氧化键合、熔融键合、场助热键合和改进场助热键合技术。微波加热的低压低温气密圆片键合技术也可运用到硅片封装中来［Budraa 等人，2000］。其中一些键合方法可以改进为适合高温工作条件的 SiC 圆片键合［Chen，2004］。

诸如绝对压力传感器或微共振器等许多 MEMS 器件，都需要一个微腔体给予机械操作的空间［Ikeda 等人，1990；Hanneborg 和 Øhlckers，1990］，这些微腔体通常是在圆片上通过微加工工艺加工制作，而不是通过后来的宏观级别的常规封装工艺实现的。这种当前仅用于器件加工的微机械加工和制作工艺，也可以用于圆片级 MEMS 器件封装。有一个使用微加工工艺封装 MEMS 器件的极端例子，即工作在活体或其他恶劣环境下的无线“窃听传感器”，器件的封装必须小型化，因此必须使用微加工和微组装技术。这些 MEMS 器件也被称为“自组装”器件，是因为器件的加工制作和封装过程完全融合到一起［Santos，2001］。对于大温度范围的工作条件，这些“自组装”MEMS 器件会有着独一无二的材料一致性优点。

致谢

首先非常感谢 Gary W. Hunter 博士，他介绍了这一富有挑战性的关于高温器件封装的研究领域给我。感谢 Lawrence G. Matus 博士对本章的校正和建议。感谢 Philip G. Neudeck 博士和 David Spry 提供的 SiC 器件的高温封装研究成果。粘合芯片结构的有限元分析模拟由联合技术研究中心（United Technologies Research Center）的 Shun-Tien（Ted）Lin 博士和马里兰大学的 McCluskey 教授的研究组给出的，得到了 NASA 格林研究中心的 NASA 电子部件和封装计划支持。感谢 Lin 博士和 McCluskey 教授作出的相关的讨论。衷心感谢 Daniel L. Ng 博士校正本章的第一版和提出许多有益的建议。NASA 格林研究中心的恶劣环境下微系统的封装工作是由 NASA 克兰涅微系统提案（GMI）和 NASA 电子部件和封装计划支持。

参考文献

[1] Budraa, K.N., Jakson, H.W., William, T.P., and Mai, J.D. (1999) "Low Pressure and Low Temperature Hermetic Wafer Bonding Using Microwave Heating," in *IEEE Electro Mechanical Systems Technical Digest*, IEEE Catalog Number: 9CH36291C.

[2] Chen, L.-Y., Hunter, G.W., and Neudeck, P.G. (2000a) "Thin and Thick Film Materials Based Interconnection Technology for 500°C Operation," in *Trans. First International AVS Conference on Microelectronics and Interfaces*, 7–11 February, Santa Clara, CA.

[3] Chen, L.-Y., Hunter, G.W., and Neudeck, P.G. (2000b) "Silicon Carbide Die Attach Scheme for 500°C Operation," in *MRS 2000 Spring Meeting Proceedings-Wide-Bandgap Electronic Devices (Symposium T)*, 10–14 April, San Francisco, CA.

[4] Chen, L.-Y., and Neudeck, P.G. (2000c) "Thick and Thin Film Materials Based Chip Level Packaging for High Temperature SiC Sensors and Devices," in *Proc. 5th International High Temperature Electronics Conference (HiTEC)*, 11–16 June, Albuquerque, New Mexico.

[5] Chen, L.-Y., Okojie, R.S., Neudeck, P.G., and Hunter, G.W. (2001) "Material System for Packaging 500°C MicroSystem," in *Proc. 2001 MRS Spring Meeting, Symposium N: Microelectronic, in Optoelectronic, and MEMS Packaging*, 16–20 April, San Francisco.
[6] Chen, L.-Y., McCluskey, P., Meyyappan, K., and Lin, S.-T. (2003) "Low Stress Die-attach Technology for MEMS Packaging," in *Proc. iMAP 5th Topical Workshop on MEMS, Related Microsystems Nanopackaging*, 20–22 November, Boston.
[7] Chen, L.-Y., and Zulueta, P.J. (2004) "MEMS Packaging," *Mechanical Engineering Handbook*, CRC Press, Boca Raton, FL.
[8] Chitale, S.M., Huang, C., and Sten, S.J. (1994) "ELS Thick-Film Materials for AlN," *Adv. Microelectron.*, **21**, 22–23.
[9] DuPont Electronic Materials (1999), *DuPont Processing and Performance Data of Thick Film Materials*, DuPont Electronics Materials, Research Triangle Park, NC.
[10] Garcia, E., and Sniegowski, J. (1995) "Surface Micromachined Microengine," *Sensor. Actuator. A*, **A48**.
[11] Giacomo, G.D. (1996) *Reliability of Electronic Packages and Semiconductor Devices*, McGraw-Hill, New York.
[12] Girifalco, L.A., Hodak, M., and Lee, R.S. (2000) "Carbon Nanotubes, Buckyballs, Ropes, and a Universal Graphitic Potential," *Phys. Rev. B*, **62**, 19, pp. 13104–13110.
[13] Goetz, G.G., and Dawson, W.M. (1996) "Chromium Oxide Protection of High Temperature Conductors and Contacts," in *Trans. Third International High Temperature Electronics Conference (HiTEC)*, 2, 9–14 June, Albuquerque, NM.
[14] Grzybowski, R.R., and Gericke, M. (1999) "Electronics Packaging and Testing Fixture for the 500°C Environment," *High-Temperature Electronics*, R. Kirschman, ed., IEEE Press, Piscataway, NJ.
[15] Hannegorg, A., and Øhlckers, P. (1990) "A Capacitive Silicon Pressure Sensor with Low TCO and High Long-Term Stability," *Sensor. Actuator. A*, **A21**, 151–56.
[16] Harman, G.G. (1999) "Metallurgical Bonding System for High-Temperature Electronics," *High-Temperature Electronics*, R. Kirschman, ed., IEEE Press, Piscataway, NJ.
[17] Hernandez, E., Goze, C., Bernier, P., and Rubio, A. (1998) "Elastic Properties of C and $B_xC_yN_z$ Composite Nanotubes," *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 20, pp. 4502–4505.
[18] Hone, J., Batlogg, Z.B., Johnson, A.T., and Fisher, J.E. (2000) "Quantized Phonon Spectrum of Single-Wall Carbon Nanotubes," *Science*, **289**, September 8, pp. 1730–1733. And the news release at the website: www.eurekalert.org/releases/up-iac083000.html.
[19] Hunter, G.W., Liu, C.-C., and Makel, D.B. (2004) "Microfabricated Chemical Sensors for Harsh Environments," *CRC MEMS Handbook*, 2nd ed., CRC Press, Boca Raton, FLA.
[20] Hunter, G.W., Neudeck, P.G., Fralick, G.C. et al. (1999) "SiC-Based Gas Sensors Development," in *Proc. International Conference on SiC and Related Materials*, 10–15 October, Raleigh, NC.
[21] Ikeda, K., Kuwayama, H., Kobayashi, T., Watanabe, T., Nishikawa, T., Yoshida, T., and Harada, K. (1990) "Silicon Pressure Sensor Integrates Resonant Strain Gauge on Diaphragm," *Sensor. Actuator. A*, **A21**, pp. 146–50.
[22] Johnson, R.W. (1999) "Hybrid Materials, Assembly, and Packaging," *High-Temperature Electronics*, R. Kirschman, ed., IEEE Press, Piscataway, NJ.
[23] Keusseyan, R.L., Parr, R., Speck, B.S., Crunpton, J.C., Chaplinsky, J.T., Roach, C.J., Valena, K., and Horne, G.S. (1996) "New Gold Thick Film Compositions for Fine Line Printing on Various Substrate Surfaces," ISHM Symposium.
[24] Kirschman, R. ed. (1999) *High-Temperature Electronics*, IEEE Press, Piscataway, NJ.
[25] Lau, J., Wong, C.P., Prince, J.L., and Nakayama, W. (1998) *Electronic Packaging — Design, Materials, Process, and Reliability*, McGraw-Hill, New York.
[26] Lewis, F.A. (1967) *The Palladium-Hydrogen System*, Academic Press, New York.
[27] Li, G., and Tseng, A.A. (2001) "Low Stress Packaging of a Micromachined Accelerometer," in *IEEE Trans. on Electronics Packaging Manufacturing*, 24.
[28] Lin, S.T., Benoit, J.T., Grzybowski, R.R., Zou, Y., Suhling, J.C., and Jaeger, R.C. (1998) "High Temperature Die-Attach Effects in Die Stresses," in *HiTEC'97 Proceedings*, June 14–18, Albuquerque, NM, pp. 61–67.

[29] Lin, S.T., Han, B., Suhling, J.C., Johnson, R.W., and Evans, J.L. (1997) "Finite Element and Moire Interferometry Study of Chip Capacitor Reliability," in *Proc. InterPack*, Kohala, Hawaii.
[30] Lin, S.T., and Chen, L.-Y. (2002) "Thermomechanical Optimization of a Gold Thick-film based Die-Attach Assembly using Finite Element Analysis," in *Proc. 6th International High Temperature Electronics Conference*, 2–5 June, Albuquerque, NM.
[31] MacKay, C.A. (1991) "Bonding Amalgam and Method Making," United States Patent 5,053,195.
[32] Madou, M. (1997) *Fundamentals of Microfabrication*, CRC Press, Boca Raton, FL.
[33] Martin, T., and Bloom, T. (1999) "High Temperature Aluminum Nitride Packaging," in *High-Temperature Electronics*, R. Kirschman, ed., IEEE Press, Piscataway, NJ.
[34] McCluskey, F.P., Grzybowski, R., and Podlesak, T. (1997) *High Temperature Electronics*, CRC Press, Boca Raton, FL.
[35] McCluskey, P., and Pecht, M. (1999) "Pushing the Limit: The Rise of High Temperature Electronics," in *High-Temperature Electronics*, R. Kirschman, ed., IEEE Press, Piscataway, NJ.
[36] Neudeck, P.G., Beheim, G.M., and Salupo, C. (2000) "600°C Logic Gates Using Silicon Carbide JFETs," in *2000 Government Microcircuit Applications Conference*, 20–23 March, Anaheim, CA. An earlier review article: Davis, R.F., Kelner, G., Shur, M., Palmour, J.W., and Edmond, J.A. (1991) "Thin Film Deposition and Microelectronic and Optoelectronic Device Fabrication and Characterization in Monocrystalline Alpha and Beta Silicon Carbide," in *Proc. IEEE*, 79, March 5, pp. 1513–1516.
[37] Palmer, D.W. (1999) "High–Temperature Electronics Packaging," in *High-Temperature Electronics*, R. Kirschman, ed., IEEE Press, Piscataway, NJ.
[38] Pecht, M.G., Agarwal, R., McCluskey, P., Dishongh, T., Javadpour, S., and Mahajan, R. (1999) *Electronic Packaging — Materials and Their Properties*, CRC Press, Boca Raton, FL.
[39] PIWG (2001), www.piwg.org/PDF/DynamicPressure.pdf.
[40] Poncharal, P., Wang, Z.L., Ugarte, D., and de Heer, W.A. (1999) "Electrostatic Deflections and Electromechanical Resonances of Carbon Nanotubes," *Science*, 283, March 5, pp. 1513–1516.
[41] Rudd, R.E. (2000) "Coupling of Length Scales in MEMS Modeling: the Atomic Limit of Finite Elements," *Design, Test, Integration, and Packaging of MEMS/MOEMS*, B. Courtois et al., eds., 9–11 May, Paris.
[42] Saito, R., Dresselhaus, G., and Dresselhaus, M.S. (1998) *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Imperial College Press, London.
[43] Salmon, J.S., Johnson, R.W., and Palmer, M. (1998) "Thick-Film Hybrid Packaging Techniques for 500°C Operation," in *Trans. Fourth International High Temperature Electronics Conference (HiTEC)*, 15–19 June, Albuquerque, NM.
[44] Salvetat, J.-P., Briggs, G.A.D., Bonard, J.-M., Bacsa, R.R., Kulik, A.J., Stöckli, T., Burnham, N.A., and Forró, L. (1999) "Elastic and Shear Moduli of Single-Walled Carbon Nanotube Ropes," *Phys. Rev. Lett.*, 82, 5.
[45] Santos, H.J. D.-L. (1999) *Introduction to Microelectromechanical (MEM) Microwave Systems*, Artech House, Boston, MA.
[46] Shaikh, A. (1994) "Thick-Film Pastes for AlN Substrates," *Adv. Microelectron.*, 21, pp. 218–221.
[47] Willander, M., and Hartnagel, H.L. (1997) *High Temperature Electronics*, Chapman & Hall, London.
[48] Wong, E.W., Sheehan, P.E., and Lieber, C.M. (1997) "Nanobeam Mechanics: Elasticity, Strength, and Toughness of Nanorods and Nanotubes," *Science*, 277, p. 26.
[49] Yeh, H.J., and Smith J.S. (1994) "Fluidic Self-Assembly of Microstructures and Its Application to the Integration of GaAs on Si," in *IEEE International Workshop on Microelectromechanical Systems*, Oiso, Japan.
[50] Yu, M.-F., Lourie, O., Dyer, M.L., Moloni, K., Kelly, T.F., and Ruoff R.S. (2000) "Strength and Breaking Mechanism of Multiwalled Carbon Nanotubes Under Tensile Load," *Science*, 287, p. 28.
[51] Yushin, G.N., Kvit, A.V., Collazo, R. et al. (2003) "SiC to SiC Wafer Bonding," *Silicon Carbide 2002 Materials, Processing and Devices*, S.E. Saddow and D.J. Larkin et al., eds., Proceedings of Mat. Res. Soc Symp. Vol. 742.
[52] Zou, Y., Suhling, J.C., Jaeger, R.C., Lin, S.T., Benoit, J.T., and Grzybowski, R.R. (1999) "Die Surface Stress Variation During Thermal Cycling and Thermal Aging Reliability Tests," in *Proc. Electronic Components & Technology Conference*, San Diego.

第13章　纳机电系统制造技术

Gary H. Bernstein
Holly V. Goodson
Gregory L. Snider
University of Notre Dame

13.1　引言

微机电系统（MEMS）是建在微米尺度上，系统中可能存在一些纳米尺度的薄膜层。与微电子电路一样，MEMS的横向尺度也正在进入纳米尺寸，即所谓的纳机电系统或NEMS。纳机电的最终应用（如分子级机器人的应用可解决大量难题）是没有限制的。这一领域通常只能通过“自下而上”（buttom-up）方式获得，即操纵单个原子来构建宏观分子或分子机械。纯分子不存在与其他分子间的界面限制和由此引发的材料缺陷，其性能，如热导率、电导率（低功耗）、执行速度、强度等都远远超过其块体材料。

Drexler描述了一种可以作为最终存在的纳机械系统模型的分子机械——生物细胞[Drexler，1981]。他讨论了细胞中类似电缆、螺线管、驱动杆、轴承等等机械零件的部分。蛋白质显示了巨大的功能，而且与现有的MEMS技术相比其尺寸极小。利用蛋白质作为描述纳机械的理想模型，Drexler想象机械的发展可以实现如下所列纳米级机械元件的人造品。想象在分子级运行的复杂机械可带来：修复我们器官的纳米机器人[Langreth，1993]；调整大量刚性纳米模板，而自动适应我们身体的智能材料；清除我们衣服上碎屑，并保持清洁的机器人[Forrest，1995]；构建更复杂纳米机器的纳米机械手等。这些例子举不胜举。

然而目前，这些迷人的画面仍处于科学幻想中。如果各种复杂纳米系统的制造可以实现，就有可能很快实现通过操纵生物系统来进行开发他们已有程序等工程，或在烧杯中化学合成更复杂的分子。尽管分子电子学正在迅速发展，但为了研究他们的性能，目前的分子都是以相对较大、较笨重的连接方式连接[Reed，1999]。而且在我们的知识领域内，还没有从基本原子要素开始合成的分子机械系统。尽管进程是不可预测的，而且有时发展很快，但未来是漫长的。扫描探针显微镜，包括扫描隧道和原子力显微镜的出现是纳米科学和技术发展中的一个转折点，因为利用它们可以操纵单个的原子[Binnig和Rohrer，1987]。但与将成千上万个原子组装成复杂的形状、激励、观察和控制等要求相比，这一伟大的进步却是微不足道的，然而由些带来的挑战是惊人的。

本章中，我们将NEMS定义为现在MEMS技术的延伸。然而，这一章包括原子级的光刻，讨论和推断由纯生物和分子合成手段得到纳米级系统的合成。尽管后者技术刚出现，但最近可能采用更传统的制备技术，以开发可能只有在纳米尺寸才有的新功能。这些功能包括材料的摩擦、热学和粘性；与极小波长的电磁辐射的相互作用；或者超高频率振荡器。这些领域的探索，可以利用高分辨率的光刻和图形转移来制作小区域等更传统的自上而下方式实

现。在这一章中，除了原子全息术和基于扫描隧道或原子力显微镜的扫描探针（可用于两种方式）以外，我们主要讨论自上而下方式。在自上而下加工技术中，研发了多种可达到纳米级精度的技术，主要包括电子束光刻（EBL）、离子束光刻（IBL）和X射线光刻（XRL）。由于IBL比较昂贵、复杂，而且分辨率比EBL低，所以不太常用。这里我们只讨论EBL和XRL，以及另两种可得到高产率和小图形单元的平行加工技术，称为微接触印刷术和纳米压印技术。

利用这些工艺技术，就有可能在纳米级尺寸加工硅和相关材料。Namatsu等（1995）利用EBL和反应离子刻蚀（RIE），并在KOH/丙醇溶液中刻蚀，获得了厚6～9nm、高100nm的垂直墙。使用纳米加工的探针（采用类似于contamination resist lithography的方式加工，将在本章后面介绍），Irmer等（1998）利用扫描探针“切削”技术修饰薄铝层，得到了$100 \times 100nm^2$的约瑟夫逊（Josephson）结。其他人设想利用超小束开发非常高频率的振荡器。Erbe等人（1998）利用尺寸大约在150nm的机电振荡器来物理控制可调隧穿接触，室温下的频率超过73MHz。在一个纳机电系统的综述中，Roukes（2000）讨论了由各种半导体材料制备的机械振荡器的极限。他提出在10～100nm尺度，SiC振荡器可突破10GHz范围；在分子尺度，纳米器件可表现出THz级的振荡频率。

最后，我们认为生物系统是最终的纳米机械。一个单个细胞的内部运作比任何人造工厂都复杂。在每一个细胞中，成千上万个不同种类的蛋白质和酶以非常高的相互协调执行它们复杂的任务。本章的最后，我们讨论了一些细胞活体怎样用作未来的纳米机器。

13.2 NEMS兼容的工艺技术

13.2.1 电子束光刻

电子束光刻（EBL）是一种利用电子束流携带能量对衬底表面薄膜进行改性的技术。通常，EBL用于在半导体衬底上直接写入图形，也可以制作光学和X射线光刻中的掩膜。在电子束直写模式中，生产中的一个主要参数是生产率，在这一点上EBL很难与光学投影光刻等其他技术相比。EBL的变体包括高斯分布电子束、成形电子束曝光，其能量淀积的形状由光阑决定。一个有希望用于生产的技术称为限散射角电子束光刻（scattering with angular limitation in projection electron beam lithography，SCALPEL）［Berger等人，1991］。SCALPEL在衬底上写入掩膜版图形时，穿过掩膜版图形区的电子未被散射，相反穿过掩膜版上高原子序数金属膜的电子散射严重。光学柱体中的一个置于焦平面的限制光阑仅让未被散射的电子通过，因此未被散射的电子所对应的图形就会印在晶片上。尽管成形束比高斯束的产率高，但SCALPEL在这一点上更突出。在电子束技术中，SCALPEL是最有前途用于生产应用的。对电子束系统较好的讨论见［McCord和Rook，1997］。在本章中，我们主要关心分辨率，与其他关心图形批量生产的视角相反。尽管这些因素对于技术最终是否可行是不能忽略的，但这里只讨论在物理可能性的限制下影响制备纳米机器的因素。

很幸运，纳米EBL依靠的窄电子束与高分辨扫描电子显微镜的要求相同，而且后者已经成熟。改进SEMs［Bazân和Bernstein，1993］、控制束的位置、用光闸来调整束流、获得高分辨图形等，对于研究人员来说都是很普通的。大多数商业化的EBL系统都是针对产率和定位精度来优化，很少是优先针对获得纳米范围内的分辨率。

13.2.1.1 分辨率限制

有必要理解所涉及的所有步骤对 EBL 制备的最终图形尺寸的影响。这些因素包括最窄和最亮束斑的形成、电子束光刻胶的选择、电子在光刻胶和衬底的前散射和背散射、电子束与光刻胶的相互作用、光刻胶的显影以及图形向衬底的转移。这些参数将依次介绍。

13.2.1.1.1 束斑尺寸

形成窄、亮的电子束对于加工尽可能小的图形是非常必要的。在所有的扫描电子光学系统中，光学柱体使电子源的图像缩小，并将此缩小的图像投影在衬底上。电子透镜利用线圈中电流形成的磁场产生聚焦功能，类似于光学透镜。光学柱体的核心功能是将源的第一交叉点缩小，在晶片平面形成小而强的束斑。由于在靶面上的束斑直径是源直径的一部分，所以形成一个小而亮的源是非常重要的。通常在电子束系统中使用的五种电子发射源，可大致分为热发射源和场发射源。为了减小源束斑尺寸，光源有：①钨丝或热离子型；②六硼化镧（LaB_6）和相关的 CeB_6；③肖特基发射体；④热场发射体；⑤冷阴极场发射体。

表 13-1 列出了除热场发射体外的各种发射体的主要特性。这些只是代表性的值，值的大小与生产商的规范、束斑能量、光学柱体设计等有关。钨丝是以往使用的最普遍和最简单的光源。电流通过这些发射体，并将发射体加热到 2700K 左右，从而电子可以克服其功函数并进入光学柱体。它们要求的真空度不高（大约 10^{-3}Pa），所以整个系统不是很昂贵。更重要的是，在灯丝下交叉点的有效发射斑直径约为 50μm，可获得 3～5nm 的典型束斑尺寸。重要的还有源的亮度，以 Amperes/cm^2/steradian 的单位表述。通过改变光学柱体的条件可以降低束斑尺寸，一大部分电子会因为散射出光路而流失。在一个典型的钨丝系统中，为得到最小的束斑尺寸，从源极出来的 100μA 电流到样品时可能会变为 10pA。这导致很难得到高分辨率的图像。除了增加确定束斑尺寸下的产率，增加亮度可以得到清晰的图像，并因此得到尽可能窄的束斑。这导致较好的束斑尺寸控制，并最终得到较高分辨率的图形。

表 13-1 电子束光刻中各种阴极的性能

类　型	真空度/Pa	功函数/eV	阴极温度/K	ΔE/eV	源直径或针尖半径/μm	发射电流密度/（A/cm^2）	亮度/（A/cm^2/Sr）	针直径/nm	寿命/h
W	10^{-3}	4.6	2700	2	50	2	105	4	50
LaB_6	10^{-5}	2.7	1800	1	10	40	106	3	2000
ZrO/W 肖特基	10^{-7}	2.8	1800	0.8	1	500	1010	2	几千
CCFE	10^{-8}	4.6	300	0.3	0.1	105	108		几千

除钨丝源引发的大尺寸外，电子束的热能分布范围约为 4.5eV，也是导致束斑直径变大的因素。尽管这只是加速电压（一般为 30～100kV）的一小部分，但它也足够大到会导致显著的色差，因不同能量的电子具有不同的焦距，而使要聚焦所有的电子到单点上受到限制。因为对应每种电子能量所能达到的最小尺寸束斑是在不同焦距处获得的，所以在任何一个位置（如衬底表面）的最小束斑都会扩展。

与钨丝最接近的是 LaB_6和 CeB_6发射体。这些材料分别标记为 lab-6 和 cebix。发射体是加工成尖头的晶体，直接流过晶体的电流或一个分离的加热器将其加热到 1800K。尖头被加工成最佳形状并产生有效的源直径，一般为 10μm。由于它的功函数（2.7eV）和热能分布

范围（1eV）都较低，所以它更亮，并产生较小的色差。CeB_6具有更低的功函数和更大的牢固性，但它不常用。为了保护针尖不“中毒”，LaB_6系统要求有较好的真空度，一般为10^{-5} Pa。在大多数情况下，给定真空系统中，钨丝和LaB_6可以相互交换使用。LaB_6的一个重要优点是其寿命高达2000h，而热钨丝的寿命少于100h。

利用肖特基发射体可显著提高分辨率和亮度。这种源是约0.5μm的包覆，有ZrO的钨针尖。低的功函数（从钨的4.6eV变为2.8eV）和可使势垒降低（肖特基效应）的增强电场使电子在约1800K的温度下激发。这种源的优点是高稳定性和亮度，这也使其具有比热离子源更高的分辨率（更小的束斑尺寸）。这种系统可得到约3nm或更好的束斑尺寸。肖特基发射体由于它的束斑稳定性、长寿命（几千小时）、高亮度和小束斑尺寸，而将成为先进EBL系统中最普遍的发射体。

用于扫描电子显微镜的最高分辨率的电子束是由场发射源产生的。它是由在高电场下运作的、非常尖的单晶钨针尖（$r=0.01\sim0.1\mu m$）组成。一种变种是加热针尖，称为热场发射（thermal field emission，TFE）；另一种是在室温下使用针尖，称为冷阴极场发射（CCFE）。自从肖特基发射体出现后，TFE就很少用了。对于CCFE情况，高抽取电场使势垒非常薄（约10nm），电子即使在相对较低的温度下也可以隧穿。因此热能降为0.2eV，显著降低了色差。减少的发射区域和较小的色差使探针尺寸可小到0.5～1nm。由于吸附的气体层会影响发射性能，造成电子束不稳定，所以CCFE在EBL应用中不常用。在TFE阴极中加热针尖解决了这一问题。在CCFE SEM中，这种不稳定性，利用反馈给视频检测器一个瞬间电流信号产生较少或没有电流波动的清晰图形来解决。然而，在电子束描写的情况下，这会导致在晶片上瞬间剂量的波动，因此导致较差的线宽控制。尽管如此，Dial等人（1998）报道了通过对曝光速率提供反馈，利用CCFE SEM得到的极好的光刻效果。他们的系统在30keV下，在厚25nm的PMMA形成了规则的、直径为10nm的点阵列。

13.2.1.1.2 电子散射

产生高质量电子束只是形成图形的第一步。对于很窄的电子束，对图形尺寸影响更大的是电子在光刻胶和衬底的散射。当电子束与光刻胶发生碰撞时，电子会发生弹性和非弹性散射。弹性散射中背散射后的电子能量与原有电子能量接近，并且向光刻胶与衬底转移的能量可以忽略。非弹性散射导致原有电子束的分散和低能二次电子的产生并使光刻胶曝光。PMMA是一种正光刻胶，曝光机理是使高相对分子质量聚合物的键分解形成低相对分子质量的物质。低相对分子质量物质易溶解于适当的显影液内，从而去除曝光的光刻胶。对于负光刻胶，曝光会引发聚合物的交联而趋向于不溶，因此在显影后保留下来而未曝光的光刻胶被去除。

初始入射电子束在光刻胶中的传播可表述为：

$$b=625\frac{Z}{E_0}t^{3/2}\left(\frac{\rho}{A}\right)^{1/2} \tag{13-1}$$

式中，b是电子束在光刻胶中t位置的散射扩散范围（cm）；Z、A和ρ分别是原子序数、原子量（g/mol）和密度（g/cm^3）；E_0是电子束能量。对于PMMA（$(C_5O_2H_8)_n$），$Z=3.6$，$A=6.7$，$\rho=1.2$。对于能量为40KeV的delta函数电子束（即零宽度的理想电子束），电子束在100nm位置扩散了7.5nm。这导致一个微小的横向钻蚀轮廓，此横向钻蚀轮廓有助于金属图形剥离，因此不是完全不期望的。然而，建议使用薄光刻胶来得到高的分辨率和图形密

度。在厚光刻胶时，金属覆盖了晶片表面的整个线宽，这是造成剥离形成的金属线宽在顶部表面开口的原因。因此假设得到的分辨率宽度是光刻胶表面观察到的宽度，是错误的。

贝塞（Bethe）能量损失公式：

$$\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}x}=-7.85\times10^{4}\left(\frac{Z\rho}{AE_{\mathrm{m}}}\right)\ln\left(\frac{1.66E}{J}\right) \tag{13-2}$$

式中，$\mathrm{d}E/\mathrm{d}x$ 是在固体中每单位距离的能量损失$\frac{\mathrm{keV}}{\mathrm{cm}}$；$E_{\mathrm{m}}$是沿射程的平均电子能量；$Z$、$A$ 和 ρ 与前式中的相同；J 是平均电离能。从上式可知，低能电子比高能电子在转移给光刻胶能量的效率更高，在实际中对 PMMA 断键的贡献更大。另外，尽管二次电子在能量远高于电子束的能量处产生，但这些具有较低能量的电子对光刻胶的曝光更有效。

使用蒙特卡罗模拟，Joy（1983）研究了在 PMMA 中可能得到的最小图形单元。因为低能二次电子比高能电子更容易丢失能量，所以它们是向光刻胶转移能量的主要媒介。图 13-1 显示了 100nm 厚 PMMA 中利用 2nm、100keV 的电子束曝光的吸收能。在显影液/光刻胶系统的最小对比度下，能量吸收的平稳区均匀发展，并产生约 10nm 的空间分辨率。高对比度的显影液和利用平稳区域内微小差别的工艺可得到更小的线宽。Chen 和 Ahmed（1993a）利用超声显影和反应离子刻蚀图形转移得到了接近 5nm 的线宽。这些细线条不必在光刻胶中完全显影，而在采用剥离工艺向衬底图形转移时是必要的。Chen 和 Ahmed 证明剥离工艺的线宽稍微低于 10nm［Chen 和 Ahmed，1993b］，与 Joy 的结果一致。

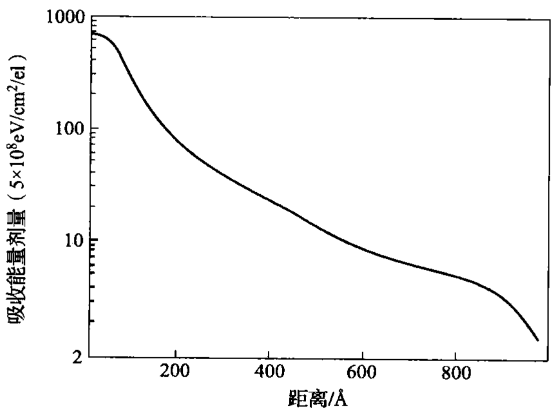


图 13-1　2nm、100keV 电子束对 100nmPMMA 曝光时的吸收能量。能量淀积主要来自二次电子，最小特征尺寸为 10nm（摘自 Joy，1983）

初始入射电子在衬底的相互作用范围可由 Kanaya-Okayama（K-O）方程［Goldstein，1981］表达：

$$R_{\mathrm{KO}}=0.0276\,\frac{AE_0^{1.67}}{Z^{0.889}\rho}\mu\mathrm{m} \tag{13-3}$$

式中，A、E_0、Z 和 ρ 如前面定义。衬底背散射的电子符合高斯分布，特征宽度是 K-O 范围的一半。背散射电子的存在常使不需要曝光位置的光刻胶曝光，具体位置取决于周围的图形。这种现象被称为“邻近效应”（proximity effect），技术的改进是修改图形文件来补偿曝光剂量。被散射电子对孤立图形最终分辨率的影响不大，相反，对密集图形的最小分辨率影

响很大。图 13-2 是它对邻近曝光线能量吸收的影响。可以看到，线间区域会吸收更多的能量，从而使计划曝光图形与图形间隙有效曝光剂量的差异降低。这使显影剂难以只是线显影，更多细节在下面解释。

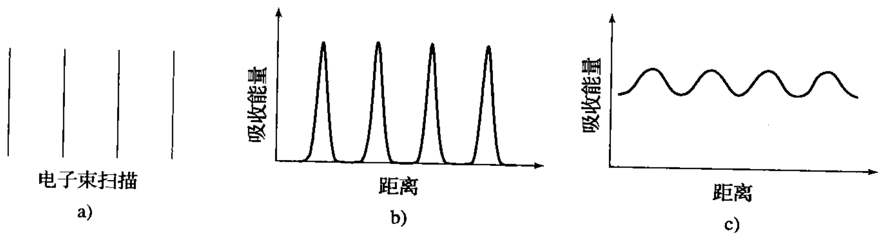


图 13-2 邻近效应引起的光刻胶能量吸收。扫描线间吸收的能量越多，显影剂越难分辨图形，而且线宽增加（摘自 Huang 等人，1993）
a）扫描线 b）没有邻近效应时的能量淀积 c）包含邻近效应时总的能量吸收

减少被散射电子影响的常见手段是在薄的介质膜（典型的是氮化硅）上进行曝光，介质薄膜在硅片背面图形化并蚀刻形成。尽管对于制备电子器件不太实用，但这一技术已经用来获得高分辨率光刻，并在透射电子显微镜中直接成像观察光刻图形。

13.2.1.1.3 传统的光刻胶和显影剂

对于特定光刻胶的显影剂的质量可用灵敏度和对比度来表示。图 13-3 是一个典型的正胶显影后的归一化厚度与曝光剂量的关系曲线（负光刻胶的曲线是在低剂量时为零，高剂量时最大）。正光刻胶的阈值剂量定义为清除曝光区内光刻胶的剂量。基于产率的考虑，阈值剂量越小越好。但是，如果剂量太小，曝光单个像素所要求的电子数的统计效果就很重要。一般地，表现出最高分辨率的光刻胶是最慢的（灵敏度是最低的）。

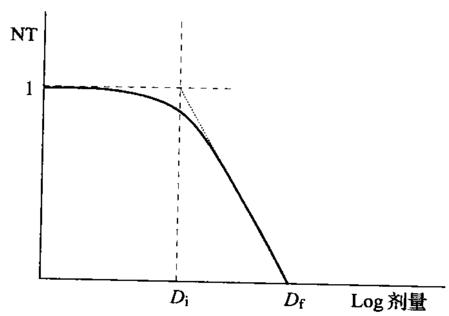


图 13-3 正胶显影后的归一化厚度与曝光剂量的关系曲线

光刻胶的对比度（在特定的条件下使用特定的显影剂）定义为：

$$\gamma = \lg\left(\frac{D_i}{D_f}\right)^{-1} \tag{13-4}$$

式中（对于正光刻胶），D_i是对比度曲线中的最陡区域外推至整个厚度处所对应的曝光剂量，D_f是外推至零厚度的剂量。对比度对获得最细图形尺寸起重要作用。如前所述，每一次曝光都会引起空间变化能量淀积。对比度（对于正光刻胶）是指显影剂忽略那些吸收能量较少的光刻胶，选择性去除吸收超过临界能量的光刻胶的能力。对于无穷大的对比度，对比度曲线就是一条垂直线，吸收能量超过该尖端值的光刻胶应完全显影，而低于该值的光刻胶没有变化。在这种情况下，可以任意接近图 13-1 中的峰，并得到与束斑宽度相等的图形。此外，可以使线与线任意近，因为这些线可以完全选择性去除光刻胶。现实中，真实的入射剂量曲线的斜率是有限的，因此吸收能量在一定范围内的光刻胶都将被去除，而且很难获得低于 Joy 讨论的 10nm 的线宽。

典型的未曝光、高分辨率 PMMA 的相对分子质量约为 10^6 Da，曝光后将降为几千 Da [Harris，1973]。显影剂的作用是选择性去除那些有较小相对分子质量的聚合物成分，这些是由较大相对分子质量的物质裂解而成的。PMMA 两个最常用的显影剂是甲基异丁酮（MIBK，methyl isobutyl ketone）与 IPA（比例为 1：3）的混合液、2-乙氧基乙醇（2-ethoxyethanol，溶纤剂）与 MeOH（比例为 3：7）的混合液。这两种混合物的 γ 值为-6 到-9 [Bernstein 等人，1992]。Bernstein 等人报道，添加约 1% 的丁酮（MEK，methyl ethyl ketone）可使这些显影剂的对比度在 -12 以上。这可能就是它可以去除那些在低入射剂量下未裂解完全的大相对分子质量成分，而对于低相对分子质量成分的溶解性没有显著影响的缘故。

如前所述，Chen 和 Ahmed（1993a）发现用超声振荡显影可提高分辨率，使用这一技术可得到 5~7nm 的线宽。他们声称，在低于 10nm 线宽的曝光中产生的曝光 PMMA 片段被束缚在由邻近未曝光分子形成的势阱内。通过对宽于 10nm 线条的曝光，显影剂可以溶解曝光的光刻胶，而不能去除在更细线条内的曝光光刻胶。在更细线条的情况下，超声振荡可以提供额外的能量，这使得曝光片段可以在显影剂（他们使用的是前面提到的溶纤剂溶液）存在的条件下逃脱势阱。尽管没有验证剥离工艺，但曾利用反应离子刻蚀将图形转移到硅片上。甚至通过二次电子曝光获得了更细小的图形单元。使用这一技术，Cumming 等人（1996）利用剥离工艺制成了 3nm 的金属线。这些或许是利用 PMMA 曝光得到的最小的图形单元。

最后，在非常高入射剂量（如大于 $10^{-3}C/cm^2$）下曝光，PMMA 会像负光刻胶一样发生交联。Tada 和 Kanayama（1995）报道，通过精心控制，高入射剂量 PMMA 在丙酮中显影可得到 10nm 的图形单元。当入射剂量增加，对干法刻蚀的阻抗也增加，大约为未曝光 PMMA 的两倍。使用电子回旋共振（ECR）刻蚀机，他们制备了宽 10nm、高 95nm 的硅柱。

纳米加工工艺也可使用高分辨率的负光刻胶。一个最高分辨率的（传统的）负光刻胶是希普利（Shipley）公司的 SAL 601-ER7，它是希普利公司 ANR 系列光刻胶的一种。已经证明它可以得到小到 50nm 的特征尺寸 [Bernstein 等人，1988]。这种光刻胶是化学增强光刻胶的一种，包括三种组分：酸源、交联剂和树脂。电子束曝光产生酸，在加热情况下，酸催化使交联剂与树脂发生交联，产生非常高的灵敏度。它的典型阈值剂量比 PMMA 低约一个数量级。其他表现出几乎相同分辨率的负光刻胶包括 IBM 的 APEX-E 和希普利公司的 UVIIHS。

因为许多深紫外光刻用的光刻胶也对电子束敏感，存在大量的光刻胶可供选择，它们具有最大的灵敏度、分辨率、干法刻蚀阻抗或其他性能。这些光刻胶包括：PBS（Mead）、RE-4200N（日立）、APEX-E 和 KRS（IBM）、UVIIHS 和 UV-5（希普利）、AZ-PF514 和 AZ-PN114（Hoechst Celanese）、ZEP-520（Nippon Zeon）。其中的一些光刻胶能够达到亚 100nm 的分辨率。

13.2.1.1.4 非传统光刻胶

已经研究了大量利用电子束来制定图形的其他替代光刻胶。一个常见的技术是使电子束真空系统中的气相碳化合物凝聚，这种技术被称为污染光刻胶光刻，因为它的原理与电镜内产生污染、降低图像质量的原理相同。早在 1964 年，Broers（1964）使用 10nm 电子束，在离子铣蚀刻污染光刻胶掩膜后得到了 50nm 的分辨率。被普遍接受的淀积机理是二次电子使

吸附在样品表面的碳氢化合物裂解。与使用PMMA相同，也可以使用介质薄膜支撑图形来提高分辨率。污染光刻胶不能用于剥离工艺，但它可用作刻蚀掩膜。Broers（1995）最近在介质薄膜上淀积，然后离子铣蚀刻获得了5nm的Au-Pd线。

在融入分子电子学的成果中，对自组装单分子层（SAMs）用作电子束光刻胶进行了研究。因为它只有几纳米厚，人们认为这一系统得到的分辨率最终会比使用PMMA的高。此外，可以使用非常低的能量使薄膜曝光，这有利于解决背散射问题，也可以使用低能扫描探针针尖曝光。SAMs由吸附在表面的有序单分子层组成，包括十八烷基三氯硅烷（OTS，octadecyltrichlorosilane）、十八烷基硫醇（ODT，octadecanethiolate）[Lercel等人，1993]、十八烷基硅烷（ODS，octadecylsiloxanes）[Lercel等人，1996]和正十二烷基硫醇（DDT，dodecanethiol）。它们的价值在于其外表面的烷基基团，该基团使SAMs具有疏水性和对湿法刻蚀的阻抗。电子束（或紫外照射）曝光去除这些烷基基团后，疏水性消失，因此可以刻蚀曝光区域。因此它们在性质上表现为正胶。Lercel等人使用ODS SAMs曝光得到了直径接近6nm的点。这大概是最后用于NEMS系统的单个分子的尺寸。

使用电子束光刻的另一个技术是材料的直接升华。它常常指电子束钻过一层无机材料，这相当于一个纳米加工过程。能够钻孔的材料为Al_2O_3、LiF、NaCl、CaF_2、MgO和AlF_3。Mochel等人（1983）在Al_2O_3上钻了1nm的孔，这可能是使用高能电子束得到的最高分辨率。利用相关技术，Hiroshima等人（1995）利用SiO_2的曝光形成了间距为15nm的线。显影是在缓冲HF溶液中进行的。这一技术可能会在纳米加工中应用。

13.2.2　X射线光刻

X射线光刻（XRL）基本上是光学接近式曝光的延伸，它使用更高能量的X射线光子，波长范围在0.1～10nm。最初由Spears和Smith（1972）提出。MEMS技术已经延伸到LIGA工艺中，用于制造如齿轮和其他机械部分等微尺寸机械零件。因为X射线在微机械应用中的使用非常普遍，因此有必要研究它用于纳机械系统时的分辨率限制。Cerrina和Rai-Choudhury（1997）曾写过一篇很好的有关XRL的综述。

图13-4为一个基本的X射线曝光结构的示意图。在生产中获得可工作的X射线系统的主要问题是合适的X射线源、掩膜、对准技术的发展。发展亮的准直X射线源的问题常常困扰LIGA研究人员，但在纳米光刻中也很突出。例如，对于小尺寸源的几何考虑，使得X射线管或等离子源产生的图像交界处出现模糊和偏位等，影响纳米尺度的图形单元更严重。用于同步加速器源产生的是接近平行的光束，最适合印刷超小图形。在20世纪80年代后期，IBM组装了一个袖珍型同步加速器源[Andrews和Wilson，1989]，可同时服务十几个光刻机。这种X射线源目前的价格仍在$20M左右[Cerrina，2000]，在经济上可与最先进的光学光刻机相比。

对于一般的接近式曝光，分辨率取决于衍射效应。最小线宽约为：

$$W=k\sqrt{G\lambda} \tag{13-5}$$

式中，k为与工艺相关的参数，范围在0.6～1[Cerrina，1996]；G是间隙宽度；λ为波长。参数k取决于工艺条件，包括掩膜和光刻胶的类型及其他条件。使用相移掩膜技术，在间隙为20μm的情况下已得到了40nm的尺寸。

利用传统的掩膜，波长λ为1Å，相对较窄的5μm间隙，可以得到几十纳米的特征尺

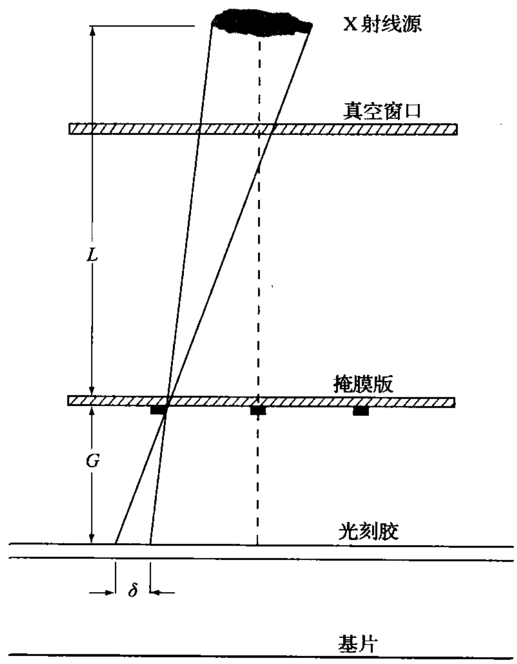


图 13-4 基本 X 射线曝光结构示意图。d（δ）是小尺寸源造成的图像交界处的模糊度

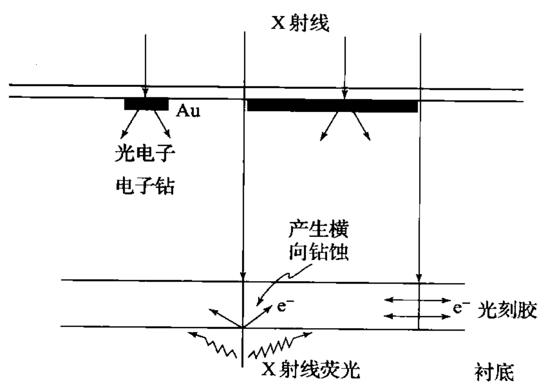


图 13-5 X 射线光刻时，光刻胶内的光子散射对曝光的贡献，包括掩膜散射的光电子与俄歇电子、光刻胶和衬底散射的光电子

寸。这正好在纳米机械的应用范围内。间隙越小，得到的结果越好。然而，最大分辨率还有其他潜在的限制。Feldman 、Sun（1992）和 Chlebek 等（1987）讨论了几种导致分辨率降低的潜在因素，如图 13-5 所示。首先，掩膜版会释放足够能量的光电子和俄歇电子，使光刻胶曝光。其次，沿吸附器边缘传播的光子会在光刻胶内产生光电子，使边缘和吸附器屏蔽区曝光。第三，衬底上强的光吸收会产生额外的光电子而导致光刻胶的横向钻蚀。Feldman 和 Sun 认为高能光电子不会明显影响分辨率，而 Chlebek 等人认为荧光光子也不会影响分辨率。

在 PMMA 中，XRL 分辨率的限制因素与前面讨论的 Joy（1983）提出的基本相同，能量源，无论 X 射线还是电子，都不是重要的因素。事实上，Flanders（1980）的实验证明，PMMA 的 XRL 具有非常高的分辨率。在实验中使用的掩膜版是纳米加工的（部分采用倾斜阴影蒸发镀膜），具有交叉垂直的、宽 17.5nm 厚 100nm 的钨碳层。在 X 射线源的照射下，就会由于不同的透过率而在交叉区域形成掩膜。事实上，这种接触印刷图形化方式的成功，证明在 PMMA 中 XRL 的分辨率可与高分辨率的 EBL 相比。使用类似的技术，Early 等人（1990）使用波长范围为 0.83 ~ 4.5nm 的射线得到了 30nm 的线宽，而且线宽与波长无关。

在实际 XRL 系统中，限制可用光刻尺寸的是其他因素，如图形精确性和掩膜版形变等。即使具有这些效应，XRL 仍将是未来 NEMS 应用中的一项重要技术。

13.2.3 其他纳米平行转印技术

有两种印刷技术因其简单、潜在的高分辨率能力和潜在的高产率而备受关注，并有必要发展成为商业可行的技术。这两种技术是由 Whitesides 提出的微接触印刷术和由 Chou 提出的纳米压印技术。这两种技术都是利用图形印章和衬底的物理接触来工作的。

在第一种情况下，印章是一种柔软的弹性材料，名字为聚二甲基硅氧烷（PDMS，polydimethylsiloxane）。其表面包裹一层 SAM（前面提到过的一种）并压在衬底表面，就形成了 SAM 分子的单层。印章的制备过程是，首先在玻璃、光刻胶、聚合物或硅片等硬衬底上刻蚀形成掩膜图形制备母版，母版使用标准的光刻和刻蚀技术制备。然后，将弹性体倒在母板上，烘培、剥离，随后用合适的 SAM“墨水”处理。最后，手工或借用其他简单的施压系统，直接将印章压在目标材料上。使用这一技术，有可能得到相当高质量的图形和工艺应用。St. John 和 Craighead（1995）证明了使用 OTS 作为墨水并利用等离子刻蚀，可在硅片上得到 5μm 的图形。Kumar 和 Whitesides（1993）利用硫醇基 SAMs 的变体来图形化金薄层，金薄层可用于衬底的进一步加工。他们证明使用十六烷基硫醇（hexadecanethiolate）作为墨水，KCN 溶液对金层进行湿法刻蚀，可得到 200nm 的图形单元。已经验证的辅助技术，包括选择区域点镀镍和在亲水区选择冷凝水蒸气等，作为光学衍射光栅。

第二种压印技术使用一种表面结合有粘弹性聚合物（比如 PMMA）的刚性印章。印章压在加热到玻璃化转变温度 T_g 以上的光刻胶层上。PMMA 等的聚合物是无定形和结晶态的混合物。T_g 是一个很重要的参数，在该温度下，聚合物链开始以无序排列方式滑移，当受到压力时材料很容易流动（注意：结晶部分减少时的温度指熔融，在本讨论中并不重要）。对于块状杂规聚合物 PMMA，T_g 大约为 105℃。根据 Kleideiter 等人（1999）的研究，T_g 随膜厚和它附着的衬底的变化而变化。理想的纳米压印光刻胶应该具有低的玻璃化转变温度、小的粘度、与印章小的粘附性、高稳定性和高干法刻蚀阻抗。典型的压印温度比 T_g 高 90℃。

Chou 等人（1997）曾在 PMMA 中制备了栅距为 40nm、大小为 10nm 的孔。为了保证压印后的表面清洁，利用氧等离子体将图形底部剩余的 PMMA 刻蚀掉。这些图形可适用于金属图形的剥离工艺。通过附加的印章图形单元的刻蚀，利用剥离工艺获得了 6nm 的金属点。Schulz 等人（2000）研究了可用于备选的聚合物，包括基于芳香族聚甲基丙烯酸酯（aromatic polymethacrylates）的热塑性聚合物和基于多功能丙烯酸酯（allylesters）的热固性聚合物。这些聚合物总体表现出较低的 T_g（如丙烯酸酯在压印前，T_g 为 39℃）、改进的干法刻蚀阻抗和可与 PMMA 相比的压印质量。

13.2.4 实现原子级分辨率

以上讨论的光刻技术并不能获得原子级的分辨率，然而，邻近或扫描探针提供了一种加工原子维度的手段。用于平版印刷的两种基本扫描探针类型为原子力显微镜（AFMs）和扫描隧道显微镜（STMs）。已经证明 STM 具有原子级的分辨率，用来图形化衬底时的精度是目前报道的精度中最高的，约为 0.5nm。AFM 图形化还没有达到这一精度，但碳纳米管探针的使用将使其精度提高到 5nm。

13.2.4.1 STM图形化

STM图形化最成功的技术就是硅的钝化（passivation）和去钝化（depassivation）。在这种由Lyding等人（1997）提出的模式中，需要制备一个硅表面，然后在超高真空（UHV）环境中进行氢钝化。表面的制备在这一工艺中起到决定性的作用。样品在放入UHV腔室前必须仔细清洗，腔室的压力在10^{-8}Pa的量级，以保证表面的清洁度。样品在4×10^{-8}Pa的压力下快速加热到1200~1300℃并保温1min，以去除表面的污染物和氧化层。在650℃下向腔室内注入氢气使其压强在10^{-4}Pa。使用钨丝使氢分子破裂，氢原子吸附在硅表面的悬挂键上。最后在硅（100）面上形成氢钝化的2×1表面重组面。

为了实现光刻，一个STM针尖接近该表面（仍在UHV环境中）并在针尖上施加一个相对于样品约为-5V的电压。从针尖到衬底的电子流将能量传递给氢原子，并使氢硅键断裂。每移除一个氢原子，需要约106个电子。当针尖扫过表面时，就会移去一列氢原子，留下去钝化的硅原子，如图13-6所示。Lyding等人（1997）证明，通过适当地控制去钝化工艺，可以移去单个氢原子，获得真正的原子级分辨率。

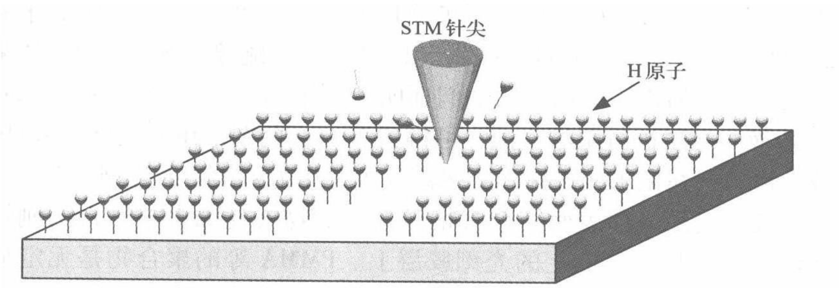


图13-6 使用STM针尖对硅表面进行去钝化。氢原子被针尖与衬底间的隧穿电子击离表面

这些去钝化硅原子的化学活性远大于与氢结合的硅原子，通过选择化学方式，这种差异可用来将图形转移到衬底。或许最简单的方式是在10^{-4}Pa的压力下向表面注入氧气分子。这些分子与去钝化的硅反应形成SiO_2薄层，而钝化的硅没有变化。在低压下注入氧气得到的氧化层是准单分子层，氧气的压力越大，形成的层越厚（约4nm），但缺陷也越多［Shen等，1995］。用NH_3进行类似的处理可形成氮化物薄层。尽管这些氮化物层很薄，但具有相似厚度的薄层可用于向硅衬底转移图形［Snow等，1996］。

利用STM制备纳米级的金属线的工作也在进行。包括电子学和纳米机械等纳米制备的未来应用，都要求非常细的金属线，实现电路与子系统或纳米系统与外界环境的连接。使用STM在这一领域的工作获得了有限的成果。尝试的技术之一是从金的针尖场致蒸发金。利用这种方法可以得到合格的金属点，但只能得到非连续的线［Mamin等，1990］。有人尝试用有机金属前驱体进行STM辅助淀积，但得到的线含有杂质［Rubel等，1994］。也有人研究选择金属淀积。最成功的方式是使用热化学气相淀积（CVD）在选择去钝化的衬底上淀积金属。淀积在大约400℃进行，该温度足够低，可保护氢钝化层。适当选择前驱体可实现只在去钝化区域淀积而不影响钝化区域。使用三甲基膦-金（trimethylphosphine-Au），可以在去钝化的硅区域进行选择性淀积。

尽管STM可以在硅衬底上实现原子级的图形化，但在用于NEMS和纳米加工的制造前还有很多问题需要解决。首先，它形成的图形非常脆弱。当制备NEMS中常用的三维结构

时，在图形转移过程中保持其高分辨率是一个巨大的挑战。产率仍是一个问题，所有的扫描探针制备工艺都存在这一问题。因为探针必须连续形成每一个图形单元，所以形成复杂的图形要花费很长的时间。Quate [Wilder 等，1999] 在多针尖系统的研究成果提供了一种高产率光刻系统的可能性。扫描探针光刻不仅可以用来制备其他高分辨率技术的掩膜，还可用于更多平行的制备技术，如纳米压印技术。

13.2.4.2 AFM 图形化

AFM 也可用于超高分辨率光刻。研究领域从使用 AFM 针尖作为划片器到局部活性氧化硅或金属。AFM 光刻的分辨率通常比 STM 低。STM 利用已经非常尖的针尖的很小区域内隧穿出的电子，可获得原子级的分辨率，而 AFM 的分辨率受整个针尖的形状和尺寸的限制。事实上，在很多应用中，特别是利用探针进行表面机械修饰，都必须在分辨率和针尖的耐久性间进行一个折中。在划片式光刻中，探针用来划刻衬底表面。在衬底表面常覆盖一层如 PMMA 的软材料，这样软材料可以被探针移除，但不会使探针产生过度磨损。这种技术的一个缺陷是当材料被移除时，软膜会产生应力和变形，同时被移除的材料可能迁移到任何位置。因为被移除的材料会侵入邻近的图形单元，所以图形单元的填充密度是有限的。探针的尺寸和形状严重影响着它的分辨率。曾有人利用电子束生长的“超级针尖”作了一些工作，如前面所述，这种针尖是由污染物形成的，但这些超尖的针尖更容易损坏和因磨损导致的退化。

由针尖诱导的阳极氧化虽然没有 STM 的分辨率高，但它形成的图形更耐久。为了能在硅衬底上进行阳极氧化，硅片首先采用标准的硅清洗工艺进行清洗，用 HF 进行浸泡并用水漂洗，使其表面形成氢钝化层。然后将试样放入常压、控制湿度（湿度 =20% ~80%）的气氛中，并将一个 AFM 针尖接近其表面。在针尖与样品间会形成一个水的弯液面，如图 13-7所示。当针尖上施加一个 −10 ~ −2V 的电压时，样品的表面就会氧化。如果不施加电压，表面就不会氧化。因此表面会形成氧化的图像。形成的氧化层厚约为 1.5nm [Snow 等，

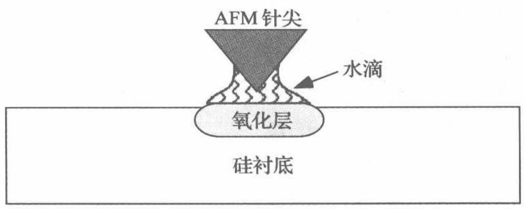


图 13-7 使用 AFM 针尖对硅表面进行阳极氧化。针尖与衬底间形成水滴。当针尖与衬底间存在电压时，衬底被氧化。

2000]。虽然氧化层很薄，但通过湿法和干法刻蚀技术足以将图形转移到下面的基片。因为湿法刻蚀不存在物理溅射成分，选择适当的刻蚀剂可以得到很高的选择比，所以湿法刻蚀比较吸引人。Snow 等人（1996）使用 1nm 厚的氧化物作为掩膜，利用 70% 的联胺（hydrazine）在一个 SOI 晶片上刻穿了 0.3μm 厚的顶部硅层。由于湿法刻蚀具有各向同性或刻蚀的结晶学特性，这将降低图形转移的精度。干法刻蚀可提供各向异性的刻蚀轮廓，但刻蚀的物理因素会降低刻蚀物与掩膜的选择比，当掩膜厚为 1 ~1.5nm 时，这一影响比较严重。基于这一原因，干法刻蚀常在电子回旋共振（ECR）和感应耦合等离子体（ICP）等高密度等离子体系统中进行，这些系统中的物理成分可以单独控制，而且可保持在较低的水平。ECR

刻蚀已经基于图形转移机理被研究过。使用 Cl_2/O_2 等离子体可刻蚀得到宽 10nm、深 30nm 的硅结构。也有人验证了金属氧化物薄膜，这些薄膜可用于制备细金属线和与纳米机械元件连接的电子器件。曾使用这一方式对钛、铝和铌进行了选择性氧化 [Snow 和 Campbell，1995；Schmidt 等人，1998；Matsumoto，2000]，这一技术还被用于制备室温单电子晶体管 [Matsumoto，2000]。

阳极氧化的精度在很大程度上受限于 AFM 针尖的尺寸。使用传统的针尖，可得到 10nm 的特征尺寸。碳纳米管探针的发展提供了一种显著提高其精度的途径，并可能实现 5nm 的特征尺寸。与所有的扫描探针技术相同，AFM 图形化是一种连续的技术，因此速度较慢。但与 STM 相同，使用多针尖系统可以提高其产率。AFM 光刻具有一些优于 STM 的好处，因为它属于常压技术，所以实验装置更简单、更便宜。

13.2.4.3 原子全息术

也有可能使用全息术的变体来直接控制单个原子在表面淀积时的位置。全息术是一种常见的技术，它利用光携带的振幅和相位来形成三维的图像。然而，全息术可用于任何波，包括物质波 [Sone 等人，1999]。在物质波的情况下，产生的“图像”由原子组成。如果将基片放在像平面上，原子就会淀积在它的表面。利用这一方式，可以形成非常小的图形。光学全息术是使用照相底片来操纵光学波阵面，而原子全息术是使用纳米加工膜来操纵原子波阵面。全息图的设计对形成预期的图像是关键的，并要求很多的计算。使用即将在基片上形成的图形，必须反过来考虑什么波阵面必须留在膜上。然后全息图变成在膜表面刻蚀的一系列孔洞，这些孔洞允许物质的前面部分穿过所要求穿越的区域。当原子波向表面传播时，它穿过孔洞形成的干涉可产生所需的图像。具有代表性的膜为厚 100nm 的氮化硅，膜上刻穿的孔洞的典型尺寸为 200nm。

原子全息术的关键是产生类似于光学全息术中使用的相干光的单一能量的原子束（单一波长)。它的实现是首先利用直流放电产生电离原子，然后提取原子，最后利用质量选择器选择特定的原子。原子随后穿过塞曼减速器，并被原子阱捕捉。图 13-8 是带有四个激光束的磁光阱的结构。利用转移激光将冷原子从阱中移出，冷原子在重力作用下垂直下降。原子穿过刻蚀后的全息图膜，在这里原子束发生衍射，并在基片上形成重组像。在最初的实验中，基片选用微通道板（MCP）电子倍增器来感知原子的碰撞，并在荧光屏上产生对应的图像。这可以直观地看到图形并采用计算机记录。因为微通道板通常为几十微米，所以图像的空间分辨率取决于 MCP 的分辨率。图形的实际分辨率由原子束的波长决定，典型波长为纳米尺度，而光束的典型波长大于 200nm。

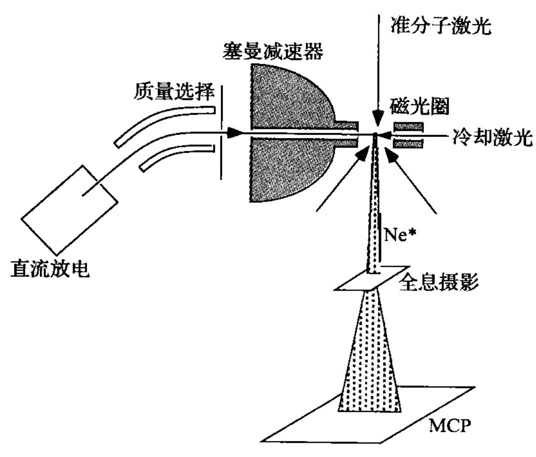


图 13-8 原子全息术系统示意图
（摘自 Sone 等人，1999）

原子全息术的挑战是可用材料的淀积。最初的实验中使用的是氖和钠等作用不高的原子 [Behringer 等人，1996；Matsui 和 Fujita，1998]。选用这些原子是因为它们的原子束容易被

操纵的特性，而不是它们作为材料的实用性。为了扩大这一技术的应用，必须研究铝或铜等材料的淀积。

13.3　纳米机器的制备：与生物学的交叉

基于电子学、材料科学和化学，前面介绍了 MEMS 制造的现状，并对其未来进行了预测。如前所述，这些领域间的交叉可带来诸多重要进展。然而，越来越多的人们认为，最大的进展，甚至纳米技术本身的发展都需要在纳米技术的设计、操作过程和生产中融入生物手段和系统。

之所以这样说，是因为自然界早已存在纳米技术工程学的履行能力，只是我们刚开始描述和理解。生物学研究的现代手段展示了许多分子机器，他们表现出显著的美感、令人惊奇的效率、令人惊骇的自组装和三维复杂度。分子机器的实验涉及“简单”机器，如细菌的鞭毛电动机，它可为大肠杆菌等生物体穿越粘稠介质的运动提供能量（图 13-9；见 DeRosier，1998，电子显微图）。能在 50nm 直径内实现这一旋转组合件，它的美感就够惊人的了。更卓著的是，它能每秒旋转 300 转，并产生 550pN · nm 的扭矩［DeRosier，1998］。另一个例子是噬菌体 T4——一种类似于月球登陆车的病毒（幸亏只针对细菌）（见图 13-10）。电子照片见 Nelson 和 Cox（200）或 http：//www. asmusa. org/division/m/foto/TaMic. html。这一纳米注射器（直径只有 85nm）到达并附着在易感染的细菌表面，然后使用它的尾部突起将其 DNA 注入该细菌体内。DNA 一旦进入细胞体内，就会重新修改细菌的程序，将其转变为制造更多病毒的工厂。通过这些存在于纳米级的例子和我们大脑与身体的存在，可以证明生物纳米技术可以集成、组配成比它们大七个数量级的三维结构。

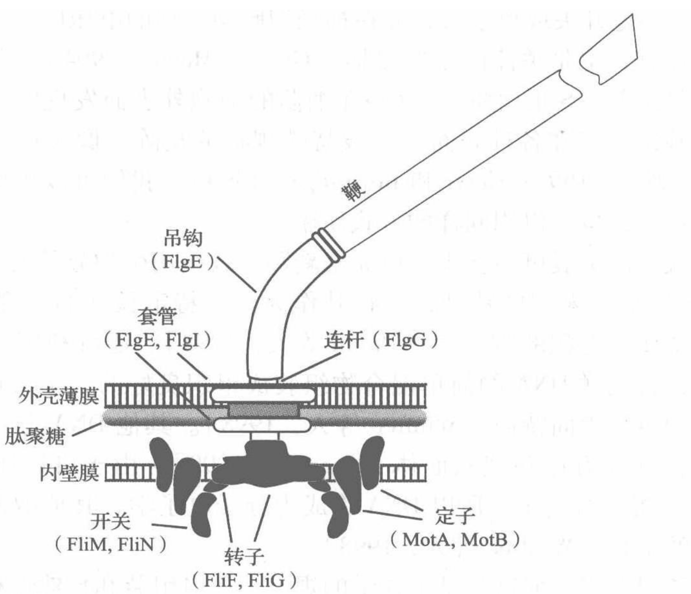


图 13-9　细菌鞭毛电动机。圆括号内为蛋白质的基因名称。穿越 MotA 的质子驱动推进器（鞭毛）的旋转。图为近似尺寸（马达宽度为 50nm）（摘自 Berg，1995 和 Mathews，2000）

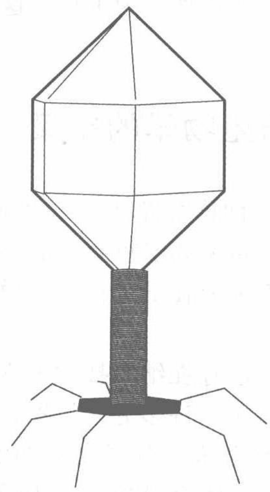


图 13-10 噬菌体 T4（一种细菌病毒）。噬菌体的“腿”附着在带有特殊受体的细菌，将它“头部”储藏的 DNA 通过尾翼注入细菌内使其感染。头部尺寸约为 85 ~ 115nm

13.3.1 从生物学得到的启发

很显然，制造像人类大脑一样复杂的系统属于科学幻想领域，但纳米技术工程师正在从大量的生物资源中寻找灵感。最明显的资源是已有的生物分子。发现生物分子既能作为功能元件使用，又能作为结构元件使用。一些分子天然具有科学家所希望直接利用的功能。这些分子包括分子马达（如前面所述的鞭毛马达［DeRosier，1998；Mehta 等人，1999；Vale 和 Milligan，2000］）和电开关或离子泵，如在神经细胞中发现的电压门控离子沟道。更多复杂的系统，如光合器官，也是关注的主要目标［Gust 和 Moore，1994］。在结构上天然可用的一个蛋白质例子是细菌“S 蛋白质”。这些在细菌的细胞外表面发现的成孔蛋白可以提取出来，然后重新实验组装（在各种表面上）成特殊规格的矩阵，像大量不同种类细菌一样具有多变性［Sleytr 等人，1997；Sleytr 和 Beveridge，1999］。我们可以想象，天然合成的丝状蛋白质，如骨架蛋白，也可以用同样的方式使用。

一些最振奋人心的进展可能会来自以完全新颖方式应用生物分子的天然特性。例如，利用 DNA 序列特异的粘性末端的特性，可将其作为具有特定长度的“绳子”放在特定的位置，然后用作银金属丝淀积的脚手架［Braun 等人，1998］。还可利用这些序列特异粘性末端的自组织特性，将交联 DNA 的简单混合物组装成组织良好的二维“DNA 晶体”，该晶体具有各种宽度下的重复表面特征［Winfree 等人，1998］。其他 DNA 分子也可用来构筑更复杂的三维结构，包括立方体和截八面体［Seeman，1999］。由于可以用各种各样的方法使 DNA 分子的特殊位置进行衍生，所以 DNA 将成为分子电子学、其他纳米技术器件设计和制备中的一个重要的工具［Winfree 等人，1998］。

尽管生物分子很有用，但这只是生物学的观点，如自组装和自然选择的进化最终会有最强烈的碰撞。对于纳米技术存在两个明显的难题：①怎样设计具有预期活性的分子；②怎样组装。如前所述，自然界已经解决了这两个问题并形成了“机器”，这些机器具有令人畏缩的复杂度和非凡的能力。已经证实，如果没有反应，自然界就不会发展酶。通过随机突变和

可再生的更有效变异体的选择，可得到磨合较好的功能阵列。在基于设计的工程中，我们受限于自己的想象力和模仿能力。在基于突变/选择的工程中，我们只受限于可测试变异体的数量和发展可选择变异体的效率。应用这一构思的难度是解决怎样鉴别和隔离，或再生具有预期特性的分子。合成化学家正在积极地利用这种方式鉴别新的药物［Floyd 等人，1999］；生物学家利用它发展全新的酶活力，包括体内（生物修复）［Chenetal，1999］和体外［Wilson 和 Szostak，1999］。很难预测“定向进化”未来应用的广度，但很明显这一思想是很有用的。

三维自组装的问题与其结构和设计紧密相连。事实上，天然机器都是由进化选择自组装（或借助其他称为援手的天然机器组装，见 Nelson［2000］对这一过程的介绍）得到的。例如，有一种酶是折叠成复杂的、可再生的三维结构的直链氨基酸。氨基酸侧链的精确排列可使它具有特殊的、与其他分子的亲和力和特殊的化学活性。即使可以使用现存的技术，在三维空间内人工准确放置这些侧链也是很难的。然而，许多蛋白质可在几秒内将他们放入正确的三维结构。这些蛋白质可组装成复杂和具有明显功能的大机器。一个很好的例子是核糖体，其生物机器的功能（根据 Peter Moore 的比喻）更像可编程织布机［Ban 等人，2000；Nissen 等人，2000］。核糖体“读取”给定信使 RNA（mRNA）分子的序列，并根据 mRNA 程序将氨基酸排列起来，因此合成指定的蛋白质。核糖体实际上是一个存在于纳米尺度的、可编程的、定位组装合成的器件。因此证明这种纳米合成器件是可能的［Merkle，1999］。

怎样从氨基酸的线性序列猜测蛋白质的三维结构是分子生物学中的“圣杯”之一。如果能确定怎样从序列预知三维结构，或许就有可能知道怎样设计必要的序列来生产特殊的结构［见 DeGrado 等人，1999；Koehl and Levitt，1999a，1999b］为实现这一目的进行的尝试和探讨)。然而，一个非常现实的问题是，热力学设计的蛋白质折叠能否在动力学上实现，即可能是在老的（进化选择）折叠上塑造新的蛋白质［Koehl 和 Levitt，1999a；1999b］。或许有可能利用体外进化来优化这些设计好的蛋白质机器的自组装能力。如果可以从头设计单个的蛋白质，为什么不设计整个复杂体呢？如果可以实现蛋白质的重新设计，那么纳米技术的机器就可以开始很好的组装自身。

13.3.2 生物纳米技术的实际制造

在开始了解怎样制备基于生物分子的器件之前，有必要回顾一些形成生物分子的基本技术。前面描述的许多基于 DNA 的应用都要求小的 DNA 分子（<100 碱基对）。无论用化学（商业化的；例如 Sigma Genosys 公司，0.1μmol 的 20mer 的寡核苷酸的价格低于 $ 1/base，10μmol 的低于 $ 20/base）还是生物复制的方法，小的 DNA 分子相对比较容易大量制备。这种化学合成方式的优点是核苷酸的特殊位置可用各种方法进行化学衍生，只受限于 DNA 合成化学工艺中衍生物的亲和性。化学合成的另一个优点是工作人员可以定义 DNA 的序列。对于大于 100base（达到染色体的尺寸）的 DNA，常常采用生物合成的方法。DNA 的生物合成是复制已存在的分子，既可以在体外也可以在体内进行。体外复制是将初始 DNA、必要的纯化物质和酶放入试管内，然后酶开始工作。聚合酶链式反应（PCR，polymerase chain reaction）是生产 1000-10000 碱基对的 DNA 片段复制品很有效的酶催化方法。为了体内复制所需的 DNA 段，常将 DNA 嵌进质粒（另一种独立于染色体之外的能在细菌内自主复制的

DNA 分子）中，质粒在细菌中生长，然后质粒（带有所需的 DNA）从细菌中分离。最后使用特殊序列限制性的内切酶将所需 DNA 从质粒中切割，并从剩余的质粒 DNA 中提纯。在这一过程中，生产 DNA 的量只受限于生长细菌的数量。

蛋白质也可以用化学或生物的方法制备，但大多数可用蛋白质都太大，以至于用化学的方法不能获得合理的量。因此，它们的制备是将带有所需蛋白质编码的 DNA 嵌入适合于制备该蛋白质的细胞中。细菌常常是蛋白质生产中最高产的宿主，但许多人类蛋白质不能在细菌中生长。因为他们不能与细菌的三维形状很好的互补或他们不能很好的匹配（蛋白质需要磷酸化、调整糖度等）。酵母细胞、昆虫细胞和人类细胞更适合制备活性蛋白质，但也更少产和（相当）更昂贵。

怎样表达活性蛋白质的问题解决后，蛋白质必须从其他的胞状蛋白质中分离出来。这一问题可以通过 DNA（因此是蛋白质）亲和标签工程很简单的解决。这一标签是特殊的氨基酸序列，它能使人造蛋白粘附在特殊的亲和介质（存在几种）上。这使标记蛋白保留在介质上而大多数寄生蛋白质被清洗掉。此外，蛋白质提纯后可化学添加各种标签或修饰。为了使蛋白质在特定的位置或有特定的取向，或者在其他机械器件（如分子马达的例子）中装备蛋白质，常需要使用一种或另一种标签。更多有关使用 DNA 或蛋白质的细节见［Ausubel 等人，2000；Coligan 等人，2000］。

为了在更多实际条件下理解这些问题，有必要介绍由两位工程师尝试利用分子马达酶 Fl ATP 酶（ATPase）工作的方法。Fl ATP 酶是每一个活性细胞中都存在的旋转马达。它的天然作用是利用质子沿电化学梯度的流动来合成能量携带分子——三磷酸腺苷（ATP）。在 ATP 的合成中，中心原体做顺时针旋转。而当对其提供 ATP 时，马达就会利用 ATP 驱动进行逆时针旋转。Montemagno 和 Bachand（1999）已经生产、提纯得到了这种专用分子，并将他们以特定的取向贴在衬底上。他们将中心原体贴在一个橡胶球上，并利用原体来驱动橡胶球转动。

为了实现这一点，Montemagno 和 Bachand 首先使用标准的分子生物程序分离得到携带 ATP 合酶原体的 DNA 片段。然后将这些 DNA 片段与人造细菌质粒结合，由此可以根据外界施加的化学信号（糖类似物 IPTG）来打开或关闭 ATP 酶蛋白的生产。然后，他们根据不同问题来改变携带 ATP 酶原体的 DNA。例如，他们在 ATP 酶的碱基上结合 His 标签（是简单的 6 ~ 10 个组氨酸的链）来修饰 DNA，这样可使任何蛋白质（或蛋白质的复合物）与镍结合。使用 His 标签可在镀镍树脂柱中提纯 ATP 酶合成物，以使 ATP 酶合成物以预定的取向结合在镍衬底上。作为基因工程的一点，Montemagno 和 Bachand 将中心旋转原体（“驱动杆”）尖部的一个氨基酸变为半胱氨酸。半胱氨酸可以与多种不同分子化学交联，这种人造半胱氨酸使驱动杆与生物素交联。因为生物素可以牢固地结合链霉亲和素，所以连接半胱氨酸的驱动杆可以与包覆生物素的球连接。这种球会与旋转驱动杆结合，使得马达“上套”，并向球移动。

尽管这些实验只是原理的验证，但可以想象将橡胶球用多种分子驱动轮形式替换。因此，生物与纳米技术的融合已经实践了人类的期望。然而，进展惊人的生物技术和巨大的生化生物多样性让世人有了很大的期望。

13.4 结论

这一章试图提供一个包括已有的和新生的技术的综述，这些技术可能会用来制备适合于未来纳机电系统的纳米结构。关于近期和将来的超细机械元件可能是什么还有很多想象，因此很难说现有的各种制备技术中哪一个在未来最有效，可能多种技术会相互结合使用。为了表达这一点，我们讨论了最普遍的纳米制备技术，如电子束光刻和 X 射线光刻，并讨论了它们在获得最小图形尺寸时的分辨率限制。我们还讨论了一种高产率、小尺度的替代技术——微接触印刷术。这些技术可在简单方式下得到 10nm 的分辨率。使用特殊技术，可以得到更小的单元图形。

扫描探针技术是得到真正原子级分辨率的可行技术。我们讨论了扫描隧道显微镜和原子力显微镜在获得埃数量级图形时的使用，并指出利用这一技术获得高产率的方法。我们还讨论了原子全息术，这种技术有一天可能会通过直接淀积连续的原子来构建 NEMS 器件。

在本章最后，我们讨论了生物技术怎样渗入 NEMS 和未来工艺学家怎样利用现存细胞结构来构建人工纳米机器，以及与潜在纳米机器功能类似的特殊细胞功能，包括鞭毛马达、电压开关、离子泵、用于结构支撑的骨架蛋白和用于图形模版的 DNA。最后，我们讨论了生物学家怎样成功地定制和批量制备这些潜在的 NEMS 结构元件。

参考文献

[1] Andrews, D.E., and Wilson, M.N. (1989) "High-Energy Lithography Illumination by Oxford's Synchrotron: A Compact Superconducting Synchrotron X-ray Source," *J. Vac. Sci. Technol. B* 7, pp. 1696–1701.

[2] Ausubel, F., Brent, M., Kingston, R.E., Moore, D.D., Seidman, J.G., and Struhl, K., eds. (2000) *Current Protocols in Molecular Biology*, John Wiley & Sons, New York.

[3] Ban, N., Nissen, P., Hansen, J., Moore, P.B., and Steitz, T.A. (2000) "The Complete Atomic Structure of the Large Ribosomal Subunit at 2.4 Å Resolution," *Science* **289**, pp. 905–20.

[4] Bazán, G., and Bernstein, G.H. (1993) "Electron Beam Lithography Over Very Large Scan Fields," *J. Vac. Sci. Technol. A* **11**, pp. 1745–52.

[5] Behringer, R.E., Natarajan, V., and Timp, G. (1996) "Laser Focused Atomic Deposition: A New Lithography Tool," *Appl. Phys. Lett.* **68**, pp. 1034–36.

[6] Berger, S.D., Gibson, J.M., Camarda, R.M., Farrow, R.C., Huggins, H.A., Kraus, J.S., and Liddle, J.A. (1991) "Projection Electron-Beam Lithography: A New Approach," *J. Vac. Sci. Technol. B* **9**, pp. 2996–99.

[7] Bernstein, G.H., Liu, W.P., Khawaja, Y.N., Kozicki, M.N., Ferry, D.K., and Blum, L. (1988) "High-Resolution Electron Beam Lithography with Negative Organic and Inorganic Resists," *J. Vac. Sci. Technol. B* **6**, pp. 2298–2302.

[8] Bernstein, G.H., Hill, D.A., and Liu, W.P. (1992) "New High-Contrast Developers for Poly(Methyl Methacrylate) Resist," *J. Appl. Phys.* **71**, pp. 4066–75.

[9] Binnig, G., and Rohrer, H. (1987) "Scanning Tunneling Microscopy — From Birth to Adolescence," *Rev. Mod. Phys.* **59**, pp. 615–25.

[10] Braun, E., Eichen, Y., Sivan, U., and Ben-Yoseph, G. (1998) "DNA-Templated Assembly and Electrode Attachment of a Conducting Silver Wire," *Nature* **391**, pp. 775–78.

[11] Broers, A.N. (1964) "Micromachining by Sputtering Through a Mask of Contamination Laid Down by an Electron Beam," in *Proc. 1st Int. Conf. on Electron and Ion Beam Science and Technology*

(R. Bakish, ed.), pp. 191–204, Wiley, New York.
[12] Broers, A.N. (1995) "Fabrication Limits of Electron Beam Lithography, and of UV, X-ray, and Ion-Beam Lithographies," *Phil. Trans. R. Soc. London A* **353**, pp. 291–311.
[13] Cerrina, F. (1996) "The Limits of Patterning in X-ray Lithography," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **380**, pp. 173–77.
[14] Cerrina, F. (2000) Private communication.
[15] Cerrina, F., and Rai-Choudhury, P., eds. (1997) *Handbook of Microlithography, Micromachining, and Microfabrication. Vol. 1: Microlithography*, SPIE Optical Engineering Press, Bellingham, WA.
[16] Chen, W., and Ahmed, H. (1993a) "Fabrication of 5–7 nm Wide Etched Lines in Silicon Using 100 KeV Electron-Beam Lithography and Polymethylmethacrylate Resist," *Appl. Phys. Lett.* **62**, pp. 1499–1501.
[17] Chen, W., and Ahmed, H. (1993b) "Fabrication of Sub-10 nm Structures by Lift-Off and by Etching After Electron-Beam Exposure of Poly(methylmethacrylate) Resist on Solid Substrates," *J. Vac. Sci. Technol. B* **11**, pp. 2519–23.
[18] Chen, W., Bruhlmann, F., Richins, R.D., and Mulchandani, A. (1999) "Engineering of Improved Microbes and Enzymes for Bioremediation," *Curr. Opin. Biotechnol.* **10**, pp. 137–41.
[19] Chen, Z.G., Leonard, Q.T., Khan, M., Cerrina, F., and Seeger, D.E. (1997) "X-ray Phase-Mask: Nanostructures," *Proc. SPIE, Emerging Lithographic Technol.* **3048**, pp. 183–92.
[20] Chlebek, J., Betz, H., Heuberger, A., and Huber, H.-L. (1987) "The Influence of Photoelectrons and Fluorescence Radiation on Resolution in X-ray Lithography," *Microelectron. Eng.* **6**, pp. 221–26.
[21] Chou, S.Y., Krauss, P.R., Wei-Zhang, Lingjie-Guo, Lei-Zhuang (1997) "Sub-10 nm Imprint Lithography and Applications" *J. Vac. Sci. Technol. B* **15**, pp. 2897–2904.
[22] Coligan, J.E., Dunn, B.M., Ploegh, H.L., Speiche, Da.W., and Wingfield, P.T., eds. (2000) *Current Protocols in Protein Science*, John Wiley & Sons, New York.
[23] Cumming, D.R.S., Thoms, S., Beaumont, S.P., and Weaver, J.M.R. (1996) "Fabrication of 3 nm Wires Using 100 keV Electron Beam Lithography and Poly(methyl methacrylate) Resist," *Appl. Phys. Lett.* **68**, pp. 322–24.
[24] DeGrado, W.F., Summa, C.M., Pavone, V., Nastri, F., and Lombardi, A. (1999) "De Novo Design and Structural Characterization of Proteins and Metalloproteins," *Ann. Rev. Biochem.* **68**, pp. 779–819.
[25] DeRosier, D.J. (1998) "The Turn of the Screw: The Bacterial Flagellar Motor," *Cell* **93**, pp. 17–20.
[26] Dial, O., Cheng, C.C., and Scherer, A. (1998) "Fabrication of High-Density Nanostructures by Electron Beam Lithography," *J. Vac. Sci. Technol. B* **16**, pp. 3887–90.
[27] Drexler, K.E. (1981) "Molecular Engineering: An Approach to the Development of General Capabilities for Molecular Manipulation," *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **78**, pp. 5275–78.
[28] Early, K., Schattenburg, M.L., and Smith, H.L. (1990) "Absence of Resolution Degradation in X-ray Lithography for λ from 4.5 nm to 0.83 nm," *Microelectron. Eng.* **11**, pp. 317–21.
[29] Erbe, A., Blick, R.H., Kriele, A., and Kotthaus, J.P. (1998) "A Mechanically Flexible Tunneling Contact Operating at Radio Frequencies," *Appl. Phys. Lett.* **73**, pp. 3751–53.
[30] Feldman, M., and Sun, J. (1992) "Resolution Limits in X-ray Lithography," *J. Vac. Sci. Technol. B* **10**, pp. 3173–76.
[31] Flanders, D.C. (1980) "Replication of 175-Å Lines and Spaces in Polymethylmethacrylate Using X-ray Lithography," *Appl. Phys. Lett.* **36**, pp. 93–96.
[32] Floyd, C.D., Leblanc, C., and Whittaker, M. (1999) "Combinatorial Chemistry as a Tool For Drug Discovery," *Prog. Med. Chem.* **36**, pp. 91–168.
[33] Forest, D.R. (1995) "The Future Impact of Molecular Nanotechnology on Textile Technology and on the Textile Industry," in *Proc. of Discover Expo '95: Industrial Fabric & Equipment Exposition*, PAGES, DATE, Charlotte, NC.
[34] Goldstein, J.I., Newbury, D.E., Echlin, P., Joy, D.C., Fiori, C., and Lifshin, E. (1981) *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*, Plenum Press, New York.
[35] Gust, D., and Moore, T. (1994) "Photosynthesis Mimics as Molecular Electronic Devices," *IEEE Eng. Med. Biol.* **13**, pp. 58–66.
[36] Harris, R.A. (1973) "Polymethyl Methacrylate as an Electron Sensitive Resist," *J. Electrochem. Soc. Solid-*

State Sci. Technol. **120**, pp. 270–74.

[37] Hiroshima, H., Okayama, S., Ogura, M., Komuro, M., Nakazawa, H., Nakagawa, Y., Ohi, K., and Tanaka, K. (1995) "Nanobeam Process System: An Ultrahigh Vacuum Electron Beam Lithography System with 3-nm Probe Size," *J. Vac. Sci. Technol. B* **13**, pp. 2514–17.

[38] Huang, X., Bernstein, G.H., Bazán, G., and Hill, D.A. (1993) "Spatial Density of Lines Exposed in Poly (methylmethacrylate) by Electron Beam Lithography," *J. Vac. Sci. Technol. A* **11**, pp. 1739–44.

[39] Irmer, B., Blick, R.H., Simmel, F., Godel, W., Lorenz, H., and Kotthaus, J.P. (1998) "Josephson Junctions Defined by a Nanoplough," *Appl. Phys. Lett.* **73**, pp. 2051–53.

[40] Joy, D.C. (1983) "The Spatial Resolution Limit of Electron Lithography," *Microelectron. Eng.* **1**, pp. 103–19.

[41] Kleideiter, G., Prucker, O., Bock, H., and Frank, C.W. (1999) "Polymer Thin Film Properties as a Function of Temperature and Pressure," *Macromol. Symp.* **145**, pp. 95–102.

[42] Koehl, P., and Levitt, M. (1999a) "De Novo Protein Design. I. In Search of Stability and Specificity," *J. Mol. Biol.* **293**, pp. 1161–81.

[43] Koehl, P., and Levitt, M. (1999b) "De Novo Protein Design. II. Plasticity in Sequence Space," *J. Mol. Biol.* **293**, pp. 1183–93.

[44] Kumar, A., and Whitesides, G.M. (1993) "Features of Gold Having Micrometer to Centimeter Dimensions Can Be Formed Through a Combination of Stamping with an Elastomeric Stamp and an Alkanethiol "Ink" Followed by Chemical Etching," *Appl. Phys. Lett.* **63**, pp. 2002–04.

[45] Langreth, R. (1993) "Molecular Marvels," *Pop. Sci.* pp. 91–94.

[46] Lercel, M.J., Tiberio, R.C., Chapman, P.F., Craighead, H.G., Sheen, C.W., Parikh, A., and Allara, D.L. (1993) "Self-Assembled Monolayer Electron-Beam Resists on GaAs and SiO2," *J. Vac. Sci. Technol. B* **11**, pp. 2823–28.

[47] Lercel, M.J., Craighead, H.G., Parikh, A.N., Seshadri, K., and Allara, D.L. (1996) "Sub-10 nm Lithography with Self-Assembled Monolayers," *Appl. Phys. Lett.* **68**, pp. 1504–06.

[48] Lyding, J.W. (1997) "UHV STM Nanofabricatrion: Progress, Technology Spin-Offs, and Challenges," *Proc. IEEE* **85**, pp. 589–600.

[49] Mamin, H.J., Guethner, P.H., and Rugar, D. (1990) "Atomic Emission from a Gold Scanning-Tunneling-Microscope Tip," *Phys. Rev. Lett.* **65**, pp. 2418–21.

[50] Matsui, S., and Fujita, J.I. (1998) "Material-Wave Nanotechnology: Nanofabrication Using a de Broglie Wave," *J. Vac. Sci. Technol. B* **16**, pp. 2439–43.

[51] Matsumoto, K. (1999) "Room Temperature Operated Single Electron Transistor Made by a Scanning Tunnelling Microscopy/Atomic Force Microscopy Nano-oxidation Process," *Int. J. Electron.* **86**, pp. 641–62.

[52] Matsumoto, K. (2000) "Room-Temperature Single Electron Devices by Scanning Probe Process," *Int. J. High Speed Electron. Sys.* **10**, pp. 83–91.

[53] McCord, M.A., and Rook, M.J. (1997) "Electron Beam Lithography," in *Handbook of Microlithography, Micromachining, and Microfabrication, Vol. 1: Microlithography* (P. Rai-Choudhury, ed.), pp. 139–250. SPIE Press, Bellingham, WA.

[54] Mehta, A.D., Rief, M., Spudich, J.A., Smith, D.A., and Simmons, R.M. (1999) "Single-Molecule Biomechanics with Optical Methods," *Science* **283**, pp. 1689–95.

[55] Merkle, R.C. (1999) "Biotechnology as a Route to Nanotechnology," *Trends Biotechnol.* **17**, pp. 271–74.

[56] Mochel, M.E., Humphreys, C.J., Mochel, J.M., and Eades, J.A. (1983) "Cutting of 20 Å Holes and Lines in Metal-Aluminas," in *Proc. 41st Annual Meeting of the Electron Microscopy Society of America*, pp. 100–101.

[57] Montemagno, C., and Bachand, G. (1999) "Constructing Nanomechanical Devices Powered by Biomolecular Motors," *Nanotechnology* **10**, pp. 225–31.

[58] Namatsu, H., Nagase, M., Kurihara, K., Iwadate, K., Furuta, T., and Murase, K. (1995) "Fabrication of Sub-10-nm Silicon Lines with Minimum Fluctuation," *J. Vac. Sci. Technol. B* **13**, pp. 1473–76.

[59] Nelson, D.L., and Cox, M.M. (2000) *Lehninger Principles of Biochemistry*, Worth, New York.

[60] Nissen, P., Hansen, J., Ban, N., Moore, P.B., and Steitz, T.A. (2000) "The Structural Basis of Ribosome

Activity in Peptide Bond Synthesis," *Science* **289**, pp. 920–30.
[61] Reed, M.A. (1999) "Molecular-Scale Electronics," *Proc. IEEE* **87**, pp. 652–58.
[62] Roukes, M.L. (2000) "Nanoelectromechanical Systems," in *Proc. Solid-State Sensor and Actuator Workshop*, pp. 367–76, 4–8 June, Hilton Head Island, SC.
[63] Rubel, S., Trochet, M., Ehrichs, E.E., Smith, W.F., and de-Lozanne, A.L. (1994) "Nanofabrication and Rapid Imaging with a Scanning Tunneling Microscope," *J. Vac. Sci. Technol. B* **12**, pp. 1894–97.
[64] Schmidt, T., Martel, R., Sandstrom, R.L., and Avouris, P. (1998) "Current-Induced Local Oxidation of Metal Films: Mechanism and Quantum-Size Effects," *Appl. Phys. Lett.* **73**, pp. 2173–75.
[65] Schulz, H., Scheer, H.-C., Hoffmann, T., Sotomayor Torres, C.M., Pfeiffer, K., Bleidiessel, G., Grutzner, G., Cardinaud, Ch., Gaboriau, F., Peignon, M.-C., Ahopelto, J., and Heidari, B. (2000) "New Polymer Materials for Nanoimprinting," *J. Vac. Sci. Technol. B* **18**, pp. 1861–65.
[66] Seeman, N.C. (1999) "DNA Engineering and Its Application to Nanotechnology," *Trends Biotechnol.* **17**, pp. 437–43.
[67] Shen, T.C., Wang, C., Lyding, J.W., and Tucker, J.R. (1995) "Nanoscale Oxide Patterns on Si(100) Surfaces," *Appl. Phys. Lett.* **66**, pp. 976–78.
[68] Sleytr, U.B., and Beveridge, T.J. (1999) "Bacterial S-Layers," *Trends Microbiol.* **7**, pp. 253–60.
[69] Sleytr, U.B., Bayley, H., Sara, M., Breitwieser, A., Kupcu, S., Mader, C., Weigert, S., Unger, F.M., Messner, P., Jahn-Schmid, B., Schuster, B., Pum, D., Douglas, K., Clark, N.A., Moore, J.T., Winningham, T.A., Levy, S., Frithsen, I., Pankovc, J., Beale, P., Gillis, H.P., Choutov, D.A., and Martin, K.P. (1997) "Applications of S-Layers," *FEMS Microbiol. Rev.* **20**, pp. 151–75.
[70] Snow, E.S., and Campbell, P.M. (1995) "AFM Fabrication of Sub-10-nanometer Metal-Oxide Devices with In Situ Control of Electrical Properties," *Science* **270**, pp. 1639–41.
[71] Snow, E.S., Juan, W.H., Pang, S.W., and Campbell, P.M. (1995) "Si Nanostructures Fabricated by Anodic Oxidation with an Atomic Force Microscope and Etching with an Electron Cyclotron Resonance Source," *Appl. Phys. Lett.* **66**, pp. 1729–31.
[72] Snow, E.S., Campbell, P.M., and McMarr, P.J. (1996) "AFM-Based Fabrication of Free-Standing Si Nanostructures," *Nanotechnology* **7**, pp. 434–37.
[73] Snow, E.S., Jernigan, G.G., and Campbell, P.M. (2000) "The Kinetics and Mechanism of Scanned Probe Oxidation of Si," *Appl. Phys. Lett.* **76**, pp. 1782–84.
[74] Sone, J., Fujita, J., Ochiai, Y., Manako, S., Matsui, S., Nomura, E., Baba, T., Kawaura, H., Sakamoto, T., Chen, C.D., Nakamura, Y., and Tsai, J.S. (1999) "Nanofabrication Toward Sub-10 nm and Its Application to Novel Nanodevices," *Nanotechnology* **10**, pp. 135–41.
[75] Spears, D., and Smith, H.I. (1972) "High-Resolution Pattern Replication Using Soft X-rays," *Electron. Lett.* **8**, pp. 102–04.
[76] St. John, P.M., and Craighead, H.G. (1995) "Microcontact Printing and Pattern Transfer Using Trichlorosilanes on Oxide Substrates," *Appl. Phys. Lett.* **68**, pp. 1022–24.
[77] Tada, T., and Kanayama, T. (1995) "Fabrication of Silicon Nanostructures with a Poly(methylmethacrylate) Single-Layer Process," *J. Vac. Sci. Technol. B* **13**, pp. 2801–04.
[78] Vale, R.D., and Milligan, R.A. (2000) "The Way Things Move: Looking Under the Hood of Molecular Motor Proteins," *Science* **288**, pp. 88–95.
[79] Wilder, K., Soh, H.T., Atalar, A., and Quate, C.F. (1999) "Nanometer-Scale Patterning and Individual Current-Controlled Lithography Using Multiple Scanning Probes," *Rev. Sci. Inst.* **70**, pp. 2822–27.
[80] Wilson, D.S., and Szostak, J.W. (1999) "In Vitro Selection of Functional Nucleic Acids," *Annu. Rev. Biochem.* **68**, pp. 611–47.
[81] Winfree, E., Liu, F., Wenzler, L.A., and Seeman, N.C. (1998) "Design and Self-Assembly of Two-Dimensional DNA Crystals," *Nature* **394**, pp. 539–544.

第 14 章　分子自组装基本概念及应用

Jill A. Miwa
Federica Rosei
University of Quebec

14.1 引言

在过去的十年，纳米科学的研究结果表明，原子［Eigler 和 Schweizer，1990］、分子［Heinrich 等人，2002］、团簇及纳米粒子［Kiely 等人，1998；Brust 等人，1995；Brust 等人，1994］都能作为功能化的构建材料，在纳米尺度下制备先进的和新的凝聚态材料。这些复合物的最佳尺度依赖于对一些特殊性能的优化：通过改变构建材料的尺度、控制表面生长形貌、化学成分及组装，我们现在拥有了前所未有的功能化手段。

21 世纪，我们需要更深入地在原子尺度下研究物质。除了基础科学的需要，最主要的目的是制作下一代的能在纳米尺度下工作的功能性器件。这种狂热追求小型化的动力一部分是其类似于半导体行业的趋势，即制作更小更快的器件就是其目标（如电脑、手机及其他便携式设备），另一部分则来自对研制新型用于其他目的的仪器设备的需求（如 microelectromechanical systems［MEMS］，nanoelectromechanical systems［NEMS］、气体及化学传感器甚至生物医学设备等）。由于这些原因，纳米技术对现代社会的影响将会比硅集成电路（在 20 世纪引起电子革命）更深远。因为它可以适用到多种不同的人类活动领域，如医疗、安全和通信等。

在纳米尺度下，研究材料及表面的特性必须有合适的工具。实际上，伴随着近年来一些能对纳米器件成像、设计、表征及操控的技术的出现，这一多学科领域已得到了飞速的发展。扫描探针显微镜（scanning probe microscopy，SPM）的发明，特别是扫描隧道显微镜（scanning tunneling microscopy，STM）［Binnig 等人，1982；Binnig 和 Rohrer 1999）以及原子力显微镜（atomic force microscopy，AFM）［Binnig 等人，1986］被认为是导致纳米科学作为一门新兴学科出现的主要原因。虽然 STM 没有很强的化学敏感性，但是仍然被认为是研究被吸附物与表面相互作用以及表面处理过程中的变化的有力工具［Besenbacher，1996；Neddermeyer，1996；Rosei 和 Rosei，2002；Rosei 等人，2003；Rosei，2004］。

将有机物分子集成到现有的 MEMS/NEMS 技术的动力来源于摩尔定律。1965 年，Intel 公司创始人之一，Gordon Moore 预测每个集成电路的晶体管数目每 18 个月就会翻一番［Moore 1965］。他的结论在过去的 40 年里都被验证是正确的。但是，在今后的发展中，制备的成本将会越来越大，难以接受；而且，硅芯片的制作工艺也走到了其物理极限。如果要继续保持原有的尺寸缩小的趋势，就必须寻找新的途径。

有机分子有很多吸引人的可调特性（Wolkow，1999；Rosei，2004］，因此它激发了人们极大的研究兴趣，并且能替代现有的自上而下的方法（top-down methodologies）（例如光刻

技术)。分子能代表电子器件的最小极限，并可以被看作预先就构建好的制备材料（Schunack, 2002]。但是，如何能使众多的小分子构建材料组成一个有序的器件呢?

目前有两个较好的方法解决这个问题：一个原子接一个原子的制造工程（atom-by-atom engineering）和自组装过程（self-assembly processes)。在纳米尺度下，操控单原子或分子的想法在20年前还只是一个梦想。第一个使用STM演示这个过程距STM发明还不到十年，是在低温下使用STM（4K）把单个氙气原子以原子的精度定位到单晶的镍表面（110)，排列一个IBM的标志[Eigler和Schweizer, 1990]。但是，目前来看，这个技术过程繁琐乏味，很难在半导体工业中占主导地位。与其相反的是，自组装技术更适合现有的芯片制造技术。自组装的概念来自Whitesides[Whitesides等人, 1991]，被定义为分子在非共价力的作用下自发地排列成有序的、稳定的聚集体。这个方法非常有优势，因为它克服了纳米制造最难的部分，即原子层次的修饰或表面功能化。更重要的是，自组装结构趋向于达到热力学平衡，因此能形成无缺陷或能自我修复的结构。但是，什么是促成反应最基本的原理？如何才能真正应用自组装技术，并用来制作器件?

驱使分子自组装的作用力还没有完全清楚。他们被分为两类：分子间的作用力和分子与基片之间的作用力。分子在基片上的组装就是靠这两种力相互间的精巧平衡。分子间的非共价结合力（如氢键作用力）和静电力（如范德华力）能帮助制造出复杂的结构。分子和下面的基片之间强或弱的结合力也是影响形成单层膜的重要因素。较弱的结合力（物理吸附）仅能为分子吸附提供一些位点；而强的结合力（化学吸附）甚至可以控制生长的方向及边界。

本章我们将会报道一些最近文献以及关于分子自组装机制和分子-表面相互作用的实验例子。虽然这一领域离商业化还有一定的距离，但我们认为这些例子将很快地被用于新的纳米器件及传感器的功能化表面的制备。这些例子包括一些生物和化学传感器，如能检测微量物质存在的传感器或能进行血液或相关检测的芯片实验室。

14.2 分子-分子的相互作用力

当分子淀积到基片表面时，其分子间相互组合的方式主要是依靠形貌和功能基团的化学特性。不同的尾端基团会导致分子间不同的相互作用及结合机制。对这些不同机制的充分了解将有助于操控自组装的机制。而且，有机分子是弹性很大的构建材料，它们可以带有大量不同的功能基团，因此，只要我们能够想得到，自组装的图案都能够得到。在这一部分，我们将介绍最近的一些试验报道，这些试验报道描述了分子-分子之间的相互作用力是如何在平坦的金属和半导体表面形成有序的分子排列。

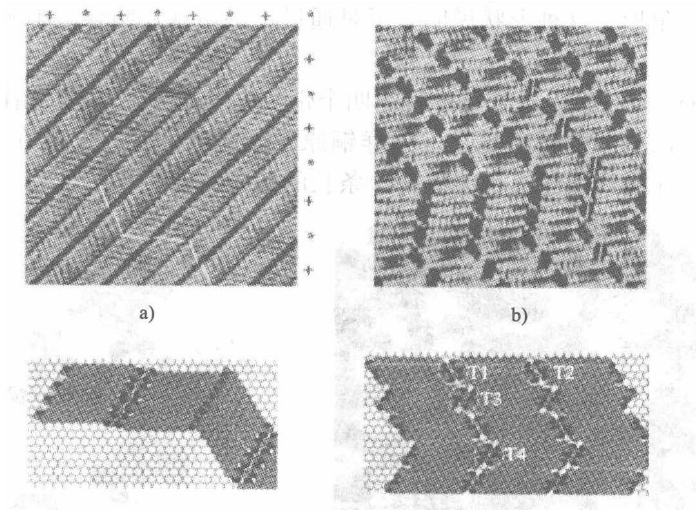
14.2.1 氢键结合及范德华相互作用

哥伦比亚大学的George Flynn和他的同事们通过STM研究在溶液-石墨界面上有机分子的定向排列。通过使用化学标记物（如能在STM图片中有高对比度的单原子或分子)，他们能够直接观察到自组装层中分子的定向及位置，揭示自组装过程中的驱动力[Wintgens等人, 2003; Giancarlo和Flynn, 2001]。

通过选择那些侧链有羧基头部基团和羟基的长链碳水化合物（如15-羟基十酸，15-hydroxypentadecanoic acid)，Flynn和他的同事们能同时研究范德华力和各种氢键之间的结合

力。分子在石墨表面形成全反式构象，并形成被黑色沟槽隔开的片层，这些黑色槽道和化学标记基团相对应。在片层中的分子之所以这样排列，是因为这种排列碳链的氢原子之间的范德华力最大，而这种力有助于稳定膜结构。

在 STM 图片上很容易分辨出两种标记物（见图 14-1a、b）。较宽的槽道是代表羧基基团，而较窄的沟槽是代表较小的乙醇基团。这些基团可以进一步地通过分子与相邻片层取向之间的夹角来判断。氢键结合会导致羧基和邻近分子之间形成交叉的二聚体，这样分子与片层取向之间的夹角是 180°。而乙醇基会导致 120°的夹角。如 STM 揭示的那样，这种相互竞争力会导致最终形成超鱼骨型构象。



a)　b)　c)　d)

图　14-1（见彩插图 14-1）

a）15-羟基十酸在 1-壬醇和石墨界面 STM 照片，扫描区域：15 × 15nm² 黑色或蓝色的小棒表示单个分子。星号（ * ）表示由羧基酸构成的沟槽。（ + ）表示由乙醇基团构成的沟槽。黄色的小棒描述了整个图案类似于超鱼骨状的构象　b）15-羟基十酸在石墨表面的球形模式：碳原子是绿色，氧原子是红色，氢键是灰色。分子被定位在下方石墨的晶格内　c）溶于 1-己醇的 16-羟基十六酸（16-hydroxyhexadecanoic acid）在石墨表面的 STM 照片。蓝色的小棒代表单个分子的大小。蓝色的小棒排成一线，表明脂肪酸占据的是同一排石墨晶格，红色和黄色的小棒代表着两种不同的取向。图片大小：10 × 10nm²　d）16-羟基十六酸在石墨表面的球形模式

有趣的是，哪怕分子链的长度只有一个碳原子的改变，整个构象都会发生完全不同的变化。和上一个例子相似，16-羟基十六酸（16-hydroxyhexadecanoic acid）也在表面形成全反式构象，但是现在分子轴在相邻的片层上是一个接一个的排成一行（见图 14-1c 和图 14-1d）。分子的终端聚在一起形成四种不同的四聚物。每个都含有两个羟基和两个羧基，通过氢键结合在一起。这些四聚体在 STM 图片上显示为大的黑点。

通过这些实验，可以看出被吸附物之间的相互作用还远未被认识清楚，形状或化学组成的细微差别都会对 SAM 排列产生巨大的影响，而这种排列是和潜在的功能是相关的。

14.2.2　金属-配体结合

通过氢键或静电相互作用力形成的稳定的、高度有序的自组装分子网已得到了很大的发

展。一些结构不仅很精巧，而且有一定的功能。不幸的是，氢键和静电作用的结合力太弱，因此在一些异常环境下（如升高温度），分子结构中的不稳定因素也会上升。金属-配体之间的结合力是一种较强的结合力［Holliday 和 Mirkin，2001］，这种结合力机制已被证明是分子构建体进行自组装的很好的选择。

Kern 的研究组最近重点研究了均苯三甲酸（trimesic acid，tma）和铜原子之间的金属-配体相互作用［Lin 等人，2002；Dmitriev 等人，2002］。他们的研究是在超高真空 STM 下进行。含有一个苯环和三个羧基的均苯三甲酸直接淀积到铜（100）表面。基片被保持在室温下，因此铜吸附原子可以自由移动，无法在显微镜下分辨出来。而 tma 分子，则在 STM 图片下表现为亮的等边三角形。这种形状说明分子是通过苯环与基片结合，平躺在下面的金属基片上并与之平行。

在铜表面，tma 会经历脱质子化过程。四个带负电的离子基团围绕着一个单铜原子，表现为中心有亮的突出的四叶苜蓿构象。这样铜原子就能被捕获，并能在 STM 下成像。如果足够多的 tma 分子淀积到表面，就能看到一条长的四叶苜蓿构象的阵列（见图 14-2）。

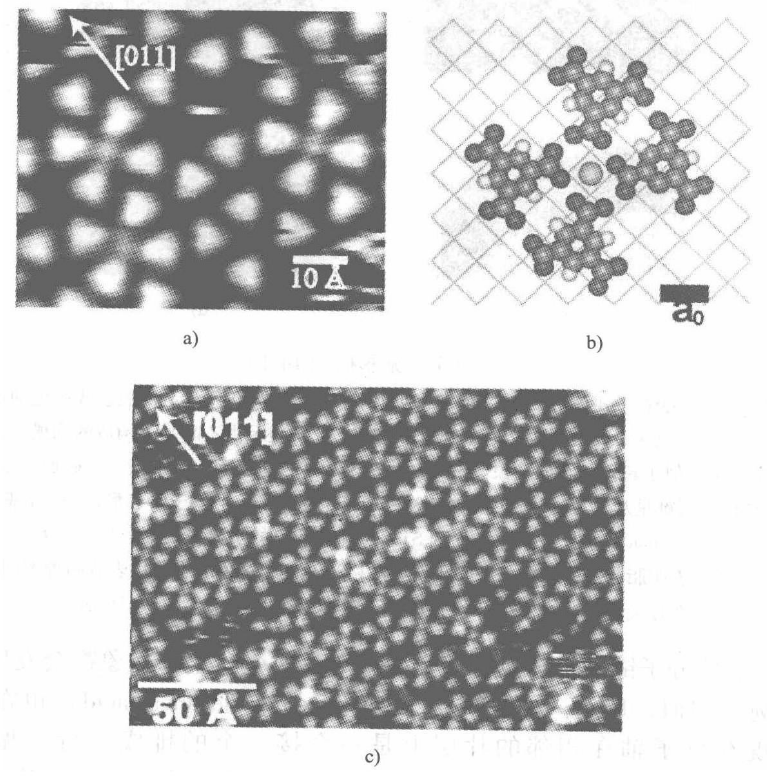


图 14-2（见彩插图 14-2）

a）室温下 tma 分子吸附在铜（100）表面的 STM 照片，三角形的形状表明分子是平躺吸附在表面，四个 tma 分子形成中心突出的四叶苜蓿结构表明形成［Cu(tma)4］n-的复合体 b）一个中心铜原子被四个羧基配体包围的［Cu(tma)4］n-构象的模型。灰色：碳原子；红色：氧原子；白色：氢原子；黄色：铜原子 c）［Cu（tma）4］n-复合体的规则排列

为了更仔细研究四叶苜蓿的拓扑结构，通过相隔几分钟的连续 STM 照片来揭示单个 tma 分子的热旋转。如果羧基配位基团旋转对金属-配体之间的结合不利，那么中心的金属原子

就会扩散走，相应的STM照片上就会出现中空的四叶苜蓿结构，说明其中心没有铜原子。如果tma分子正确的排列，四个配体会抓住一个扩散的铜吸附原子。在后一种情况，STM照片表现为中心有亮的突出的四叶苜蓿结构。总的来说，该研究制作了一个可以对原子动态捕获的相互协同工作的分子转子。更重要的是，该研究表明，捕获时间的长短（如铜原子被周围配体锁定在中心位置的时间）高度依赖于在旁边的配体以及基片表面的形貌。

这个实验表明两个相互反应的样品，可以通过简单的自组装过程形成特殊的空间位置。虽然这个捕获的过程还无法操控，但是这个实验是一个极好的开端，对那些想通过金属-有机物的相互作用构建各种不同刚性结构的科学家是一个很好的启示。

最近，这个研究小组的研究还表明对苯二甲酸（tereph-thalic acid，TPA），苯偏三酸（trimellitic acid，TMLA），以及TDA（4，1′，4′，l″-terphenyl-l，4″-dicarboxlic acid）这样的有机物单独和铁原子一起可以在铜（100）表面排列成格子一样的结构［Stepanow等人，2004］。这些分子通过铁-配体的结合连成一条长线并能形成二维的阶梯状结构阵列。这个结构可以通过剩余未参加反应的羧基末端基团之间的氢键作用力得到稳定。其形成的正方形空穴的尺度还可以通过选择合适的有机连接体得到调整。而且，TMLA带有的一个附加的侧链基团，还能够对空穴进行化学修饰，使其功能化。

这些系统为后续分子的引入提供了很好的位点，因为每个空穴的结构形貌及化学性能都是良好的。Kern和他的合作者通过对阶梯状结构的格子填充富勒烯（fullerenes）来研究阶梯状结构。C_{60}分子首先会吸附到与其空间相容的空穴里，Fe-TDA阵列可以容纳单个的C_{60}分子，而大的Fe-TDA网的空穴甚至能容纳三个富勒烯。这是一个很有趣的研究，因为它表明使用这些阵列，可以应用在对特定分子的识别上，所以这个金属-有机物的系统将会得到实际的应用。

14.3 分子-基片之间的作用

到目前为止，本章主要讨论的是分子间的相互作用力（如范德华力、氢键作用力，金属-配体之间的结合力），下面将重点讨论分子-基片之间的相互作用力，主要讨论金属和半导体材料的表面。

针对不同的分子，基片本身对自组装膜的形成会有主导或被动的作用。通常人们会认为，金属表面只能为分子的吸收提供阵列的位点，而半导体表面将对单层膜的形成有巨大的影响，这种对分子-基片之间相互作用的想法是非常肤浅的。在下文我们将会介绍一个完全由分子-表面作用力决定分子在金属表面吸附的系统，其基片表面的固有特性使其只对特定的分子和吸附物敏感，通过对其表面的重新构建，使得我们拥有更多更复杂的手段来处理问题。我们会讨论与之相关的几个例子。

14.3.1 分子在金属表面的吸附

硫醇和金（111）的相互作用是最早的自组装模型。硫醇制备简单、价格便宜、排列有序，这些优点都使它和现有的微制造工艺能很好的兼容。烷基硫醇就是一个特别的硫醇，传统的制备烷基硫醇单层自组装膜的方法，是直接将金底片浸入到含有微摩尔到毫摩尔烷基硫醇的乙醇溶液中。

烷基硫醇含有一个巯基的头部基团及一个碳链。硫原子和金表面的结合力非常强，这种结合力是自组装形成的关键。这种结合方式是在纳米尺度上类似于鳄鱼夹的方式。由于这种结合的特性，碳链将伸展出去，远离表面。实际上，碳链和表面的法向形成一定的倾角。倾角的大小是和链的长度以及末端基团之间可能的相互作用相关的。整个系统具有相当的灵活性，仅仅修改硫醇末端的基团就可以得到排列和功能化基团完全不同的表面。羟基末端、羧基末端、氟末端的硫醇以及其他各种各样的硫醇都已经得到了深入的研究［Schreiber，2000］。硫醇在金表面的自组装的例子，完美地表明了基片表面如何只对特定的分子敏感。这种模式系统体现了在 NEMS/MEMS 技术里有非常大的应用潜力。

一个新的通过硫醇功能化金表面的方法是蘸笔纳米光刻术（dip-pen nanolithography，DPN)。它通过 AFM 探针直接将分子书写在基片表面。这是对传统光刻技术的一个新突破。DPN 最终能达到的分辨率还不清楚，因为这和很多因素相关，如探针的形状、分子的尺寸、书写的速度、衬底表面的粒度等。Piner（1999）用烷基硫醇在金表面书写了宽度为 30nm 的纳米线。其过程是首先在 AFM 探针上修饰要书写的分子，然后暴露在空气中，周围环境的水蒸气会在针尖和表面之间形成半月形，分子通过毛细作用由针尖转移到表面。转移的分子通过巯基和金表面的强作用力得到稳定。

DPN 最主要的优势是简单。整个过程不需要光刻胶、印章、复杂的工艺过程或昂贵的设备。通过 DPN 技术，可以制备单个的点、线、阵列、栅格。这是一个强有力的手段。现阶段，DPN 还可以对传统微加工制作的器件表面进行精确的功能化。当然，使用一个 AFM 探针速度还是比较慢，但是我们可以想象如果使用探针阵列并行地书写纳米器件，速度会大不一样。

最近 Weckesser（1999）的研究为分子-表面作用主导自组装的形成提供了一个很好的例子。他们主要研究 PVBA（4-［frans-2-（pyrid-4-yl-vinyl)］benzoic acid）分子在钯（110）表面的吸附情况。PVBA 是一个平面的棒状分子，由于其在非线性光学上的特殊应用而引起人们关注。它带有一个通过乙烯基和苯甲酸相连的吡啶头部基团。其分子亚单位能形成很强的氢键。这样在 PVBA/Pd（110）的系统中，会发生 PVBA 分子间侧向的相互作用。但是，最终膜的形成仍然是由吸附分子与表面之间的相互作用决定的。

当分子平躺下来并对角跨过三个钯原子的时候，苯环与基片之间的作用是最优的。这种 PVBA 与干净钯（110）表面特殊的结合结构可以看作狗骨头构象。如果 PVBA 分子覆盖较少，分子是随机分布的，并且分子轴向相对于［1～10］方向总是取 $\pm 35°$（图 14-3)。这个观察结果说明分子-基片之间的相互作用力对单分子膜的影响远比分子之间的相互作用大。

如果提高 PVBA 的覆盖率和基片的温度，仍能得到相似的结论。当温度升高的时候，分子只能在［1～10］的方向上运动。因此可以判定这种影响分子扩散的壁垒是与苯环的共轭 π-电子体系及钯表面相关的。侧向的相互作用在扩散过程中并没有起作用，可认为这种狗骨式的构象与氢键相比能量更稳定。更重要的是，这种表面作用引起的分子构象的取向并不有利于邻近分子之间形成氢键。从 PVBA 的构象来说，如果有利于形成氢键，分子轴向之间的夹角应该是 180°，而在钯的表面，分子之间的夹角是 110°。另外也可以推测出，金属表面的电子会减弱范德华力，这也会减少侧向之间的相互作用。

不管使用这种相互之间很容易形成共价结合的分子的初衷是什么，最终还是证明了 PVBA 在钯（110）分子上的生长情况是由吸附分子-基片之间的相互作用决定的。Weckesser 的

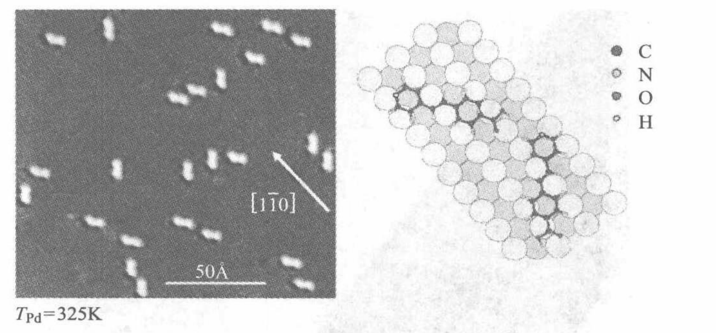
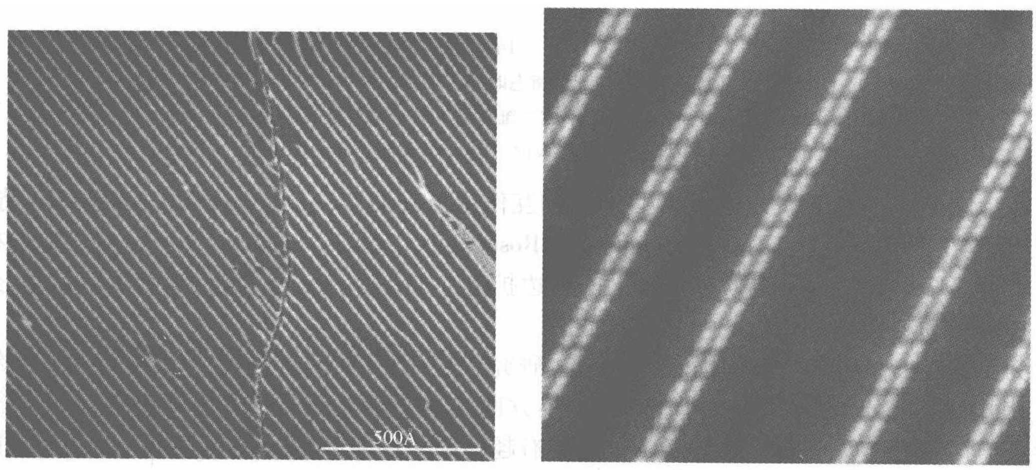


图 14-3（见彩插图 14-3）

左图：当覆盖率较低（θ=0.018*ML*）时，PVBA 分子在钯（110）表面的随机分布情况。吸附过程和成像均在基片温度 325K 时进行，淀积速率 3×10^{-5}ML/s。（照片尺寸：$19\times18\text{nm}^2$；U=1.04V，I=1nA）。右图：未松弛的 PVBA 分子在钯（110）表面的球体模型

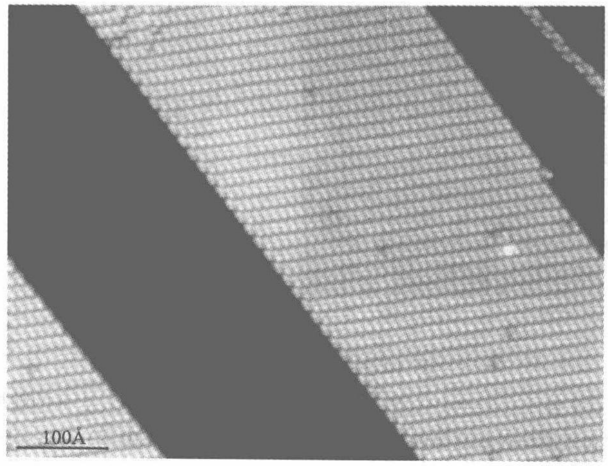
工作对了解有机大分子在金属表面结合、排列、自组装相当有意义。在他令人难以置信的工作中，他还研究了 PVBA 在银（111）、金（111）、铜（111）表面的情况，以及一个相似的分子 PEBA（4-［（pyrid-4-yl-ethynyl）］benzoic acid）在银（111）表面的 STM 观察结果。将 PVBA 和 PEBA 在银（111）上的生长情况相比较是很有意思的工作，因为它们分子间相互作用及分子与表面之间的相互作用都处于平衡，两者结构间的细微差别造成了完全不同的两种自组装纳米结构。PVBA 分子形成手性的双链，靠氢键结合，长度能到微米量级，并按一定的间隔有规律地排列（见图 14-4）；而 PEBA 分子则形成大量的二维孤岛，边缘直且清晰无褶皱（见图 14-5）［Weckesser，2000；Barth 等人，2000，2002，2003］。



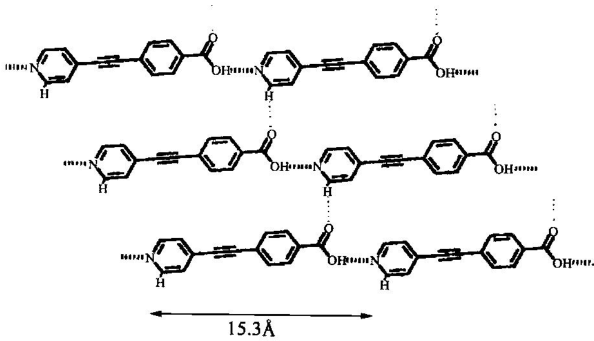
a)　　b)

图 14-4　PVBA 在 300K 时通过氢键在银（111）表面自组装成一维超栅格结构（测量是在 77K）

a）单畴的 STM 形貌照片，其长度可以扩展到微米级，并有序排列　b）两个自组装的双链的放大照片，表明这些链是由相互结合的 PVBA 分子组成的（Barth，J. V. et al.［2000］"Building Supramolecular Nanostructures at Surfaces by Hydrogen Bonding，" Angew. Chem. Int. Ed. 39，pp. 1230－3.）



a)



b)

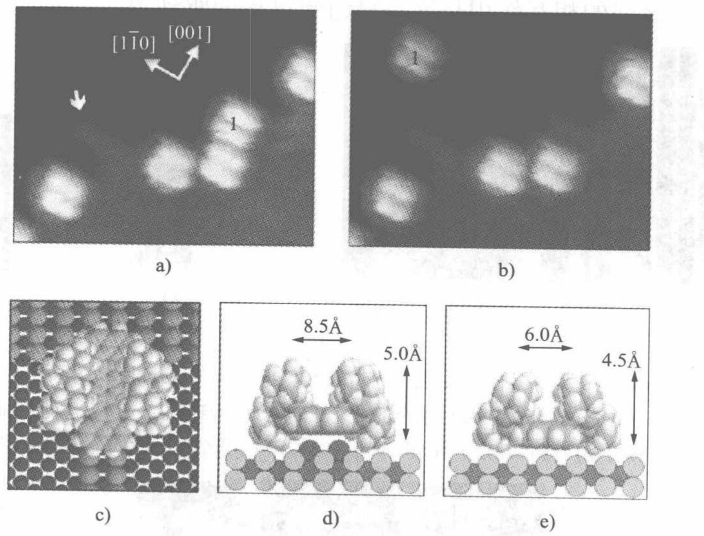
图 14-5

a）PEBA 在银（111）表面处于平衡态时的 STM 照片（室温退火，150K 时吸附，77K 时测量）。PEBA 分子形成二维孤岛，分子呈严格的平行排列。可以清晰地看见棒状分子平躺在表面 b）PEBA 分子的结构示意图

在某些情况下，分子-基片之间的相互作用极其强烈，甚至会导致表面重排。将 $C_{90}H_{98}$分子放在铜（110）表面就是一个例子［Rosei 等人，2002；Schunack 等人，2002］。在常温下，分子吸附在表面并会向高流动性的阶边扩散。如果系统的温度降到大约 150 K，分子与阶梯的移动就会被冻结。

为了研究 $C_{90}H_{98}$分子如何锚定在表面，研究者使用 STM 的针尖将分子轻轻地从冻结的阶边移开，发现分子在阶边上制造了一个小方面，这个面是像牙齿一样的结构，几何上和 $C_{90}H_{98}$分子互为镜像，如图 14-6 所示。这个有趣的结果说明吸附分子和表面的相互作用能改变表面。正常的情况下，分子会在表面自动排列，以形成一个新的表面，但是在这个例子中，吸附的分子被用来改变已存在的表面。可以想象得到，通过适当设计的分子，完全可以对表面重新成形，甚至能改造到适合原子级别的要求。

通过制造合适的基片模板，分子-基片之间的相互作用也能减弱甚至是屏蔽掉。这个概念是 Aarhus 大学的 Besenbacher 课题组最近提出来的，他们通过调整分子-基片之间的相互作用，能使分子在基片上按预先设计的方案排列。就在最近，Otero（2004）通过控制铜



a)　b)　c)　d)　e)

图　14-6

a)，b）在铜（110）的阶边操控一个着陆分子的过程（$13.6\times11.2nm^2$，$U=-1.768V$，$I=-37nA$，$T=95K$）　b）当沿着［1～10］方向操控分子后，下方的结构也可以看见（操控的参数：$U=-0.055V$，$I=-1.05nA$）　c）着陆分子在纳米结构上的模式，其平面与纳米结构平行。为了更清晰，纳米结构的尺寸稍大于分子。　d）着陆分子在纳米结构上的剖面图　e）着陆分子在平面的叠层结构上的刻面图

（110）表面的氧化，形成相互交错的氧化铜（Cu-O）与铜（Cu）阵列。这些纳米线的尺寸可以通过调整氧化过程中暴露在氧气中的时间以及基片的温度来改变。温度升高导致线的宽度增大，而增加暴露在氧气中的时间会使得栅格变窄。其结果相当吸引人，线的长度可以到几百纳米，而最小的栅格则可以小到 2nm 的铜槽，铜槽被周期性的 5nm 的 Cu-O 线隔开。

将单着陆分子（Single Lander（SL，$C_{90}H_{98}$））淀积到制备的模板表面是一个很好的选择。这个分子的外观像一个桌子，四个脚完全一样地伸出桌面。看上去像是为创造性科学研究制作的一个粗糙的木工活。桌面含有高度传导的脊柱式结构，我们可以把它想象成一个短的分子线，而脚则可以看作是将桌面和基片隔开的巨大隔板。因此理想情况下，通过淀积作用，SL 分子可以看作被限定成单个的栅线，最终形成长的导线。

和希望的一样，SL 分子首先只会吸附到没有掩盖的铜上。其分子-表面的相互作用可以认为是 SL 分子长链与表面之间相互吸引的范德华力。而氧化层会减弱这个相互作用，因此，在 Cu-O 线上没有 SL 分子。但不幸的是，和理论计算不一样，SL 分子的排列是和栅格方向相垂直（见图 14-7）。原因是因为 SL 的分子约为 1.7nm，而铜槽的宽度是 2nm，两者尺寸相一致；而且，SL 倾向于长链在铜表面按［001］的方向排列，而这个方向是与栅格方向垂直的。

为改进这种状况，更长的 VL 分子（Violet Lander（VL，$C_{108}H_{104}$））被淀积到栅格表面。这个分子和 SL 分子的结构类似，但是相比 SL 分子长 0.5nm，并且也稍微比 SL 分子宽。这种结构上的轻微变化会导致部分 VL 分子坐在氧化区域上。但是，这个分子采取了能量更有利的构象方式，就是整个分子只在铜表面，长链和整个栅格的取向一致（见图 14-8）。如果铜槽的宽度稍微扩大，VL 分子就会倾斜，趋势是使其长链沿着铜（110）面排列。这更进

一步说明分子-表面之间的相互作用是这一自组装过程的驱动力。

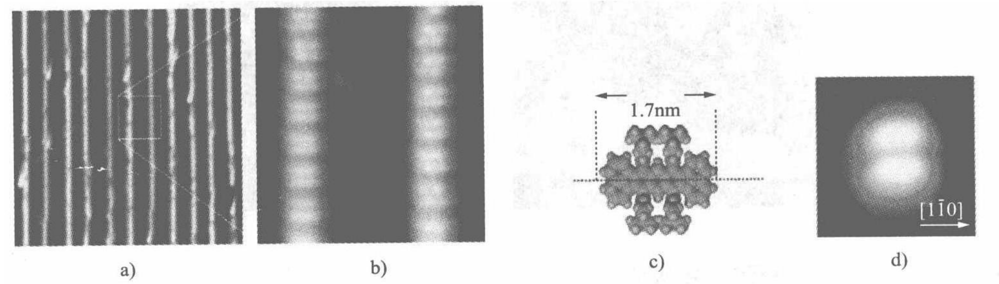


图 14-7

a）STM 照片（$60\times60nm^2$）表明当把 SL 分子淀积到纳米图案上的 Cu-O 表面时，分子的排列情况。分子只吸附到纯铜线表面 b）$14\times14nm^2$ 高分辨 STM 照片。单个的 SL 分子都可以看到 c）SL 分子的空间模型 d）$3\times3nm^2$ STM 照片，可看到 SL 分子有四个圆形突出物，与其结构上的四个支架对应

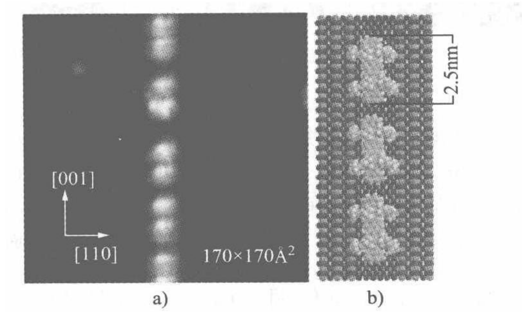


图 14-8

a）$17\times17nm^2$ STM 照片，显示当把 VL 分子淀积到纳米图案上的 Cu-O 表面时，分子的排列情况，分子只吸附到纯铜线表面。但是其取向并没有和链的生长方向相垂直，其取向或者和链生长方向一致，或与之成 20°角 b）VL 分子在铜表面的球形模式

这个实验的真正出众之处在于利用了分子-表面的相互作用力来加强自组装的过程，使分子能按预先确定的结构排列。通过这种方法，能够得到分子只在特定位置排列的图形，更重要的是，通过改变表面这些位点的尺寸，可以导致分子按不同的取向排列。

14.3.2 分子在半导体表面的吸附

分子在半导体表面的吸附也是目前研究的重点［Wolkow，1999］，其目的是将有机分子整合到现有的半导体技术中，并创造出新型的分子装置。有机分子的很多特性都可以作为硅材料的补充，从而促进现有的硅工艺。但是目前制作整合的有机分子-硅器件仍要面对很多挑战，其中一个就是必须了解分子如何与半导体表面相结合。

硅表面很容易发生反应，因此为了更好的控制反应，目前的研究通常在高真空下进行。但这带来了问题，因为在为消费市场生产器件的时候，这个条件显然是不现实的。为了解决这个问题，科学家们热切地希望使用钝化过的硅表面进行研究。通过干法或湿法很容易使硅表面带上氢键，而且在空气中比较稳定。下面的例子就包括使用带有氢键的硅片（100），这些实验均在超高真空下完成。

有报道认为分子很难在硅表面进行扩散，因此是形成自组装膜的一个问题。但是，Lopinski（2000）报道了一种在 H-Si（100）表面生长苯乙烯线的方法。其生长方法是化学

法。硅晶格导致了线的生长方向以及线的间距。苯乙烯含有一个苯环和一个烯烃，这些基团和硅表面的氢键不会反应。线的生长通过单个硅的悬空键（dangling bonds）开始，通过和硅的悬空键相互作用，使烯烃的 π 键断开，形成 Si-C 键和碳极性分子，苯环基团有助于稳定极性分子，并使其有足够的时间从相邻的基团吸引一个氢原子。这样新的硅悬空键又出现了，另一个烯烃分子会与之反应，整个过程重复就会形成链式反应（见图 14-9）。

线的生长通常会在有缺陷的位点停止，但是有趣的是，如果烯烃链的终端是硅的悬空键，就会观察到解链的现象。悬空键会从烯烃的末端吸引一个氢原子，诱导了分子的解吸附。使反应向反方向进行，最后导致解链。这种情况极其少见，但是就算是有，也可以通过对末端带上保护性的分子来防止这类反应的发生。

另一个有趣的例子是 TEMPO（2，2，6，6-tetramethylpiperidinyloxy），这个分子能使硅表面的悬空键钝化。这个分子可以用来进行定位、取向，并使苯乙烯分子按预先设计方案进行生长。TEMPO 之所以能完成这样的工作，是因为其硝基氧能通过和氧原子相连的孤电子和硅的悬空键形成极性-极性结合。分子如果通过配位键和悬空键结合，这种结合很弱，升高温度就能使其解吸附。TEMPO 不和带氢键末端的表面反应，这些结果都说明对硅表面进行功能化是可以操控的，并能形成复杂的图案。

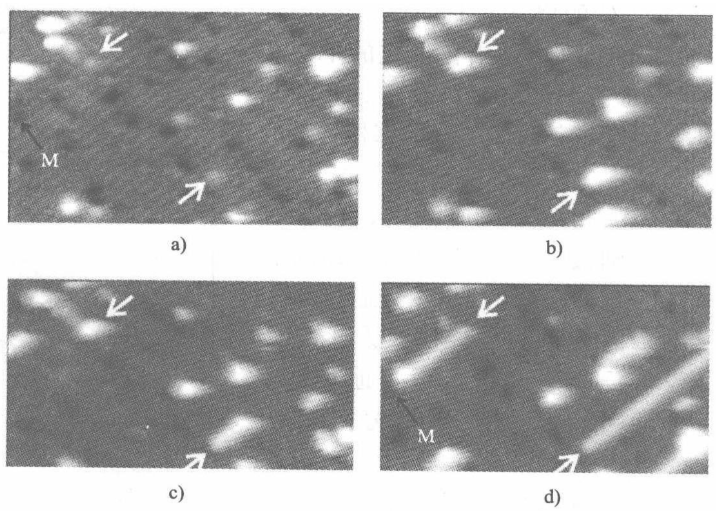


图 14-9　苯乙烯线在末端为氢键，并有一定悬空键的硅（100）表面的生长情况。图片为苯乙烯浓度不断增加的一系列 STM（大小：25 × 14nm^2，-2.1V，47pA）照片。白色箭头表明两个特定的悬空键，可导致苯乙烯长链的生长。图片左下角的 M 表示为缺陷，链生长到这里会停止
a）3L　b）28L　c）50L　d）105L

14.4　功能化表面的应用

分子在表面自组装的方式会影响膜的生长及最终成膜的质量。这也是为什么有必要了解分子间的相互作用和分子-表面之间的相互作用。了解自组装过程将有助于应用这一技术。前面的例子介绍了这一领域一些有意义的工作，这些例子也表明了相互作用较为复杂，并提供了功能化表面的多种手段。

在 MEMS/NEMS 器件上使用有机分子主要可用于：①使现有的器件更新；②制备新的器件；③创造新的材料。下面将介绍目前使用有机分子对 MEMS/NEMS 器件进行功能化的最新进展。特别是将有机分子使用在微加工硅悬臂梁上作为传感器的工作。最后介绍最近 Jackson（2004）关于构建功能化的纳米粒子作为生物传感器使用的工作。

14.4.1 传感器

Fritz（2000）发现生物分子很适合用来进行分子识别，而且脂质双层膜（lipid bilayer，LB 膜）和分子之间的相互作用会改变膜的侧向张力，这启发他制作出纳米机械鼻［Lang 等人，1999］。这个器件非常灵敏，可用来检测反应过程以及需要化验的分子。这种突破性的器件不需要荧光或放射性标记，并能重复使用，还能和现有的硅工艺相兼容。

纳米机械鼻的基础是微加工的硅悬臂梁阵列。悬臂梁的一面修饰了金膜。硫醇修饰的 DNA 分子可以共价结合到悬臂梁的金表面上。这种结合形成的单层膜极其稳定。不同的臂修饰有不同的寡核苷酸，有的是 12 个碱基对，有的是 16 个碱基对，不同的寡核苷酸的序列不同。

整个阵列封在一个液相的小反应池内，包含有不同序列的核酸溶液分别被注入到小池内，和固定在悬臂梁上的寡核苷酸互补序列的 DNA 会通过相互作用锚定在悬臂梁上，因为重力的原因，发生反应的悬臂梁的偏转和没有反应的偏转不同，通过光学检测悬臂梁的弯曲就可以检测反应信号（见图 14-10）。

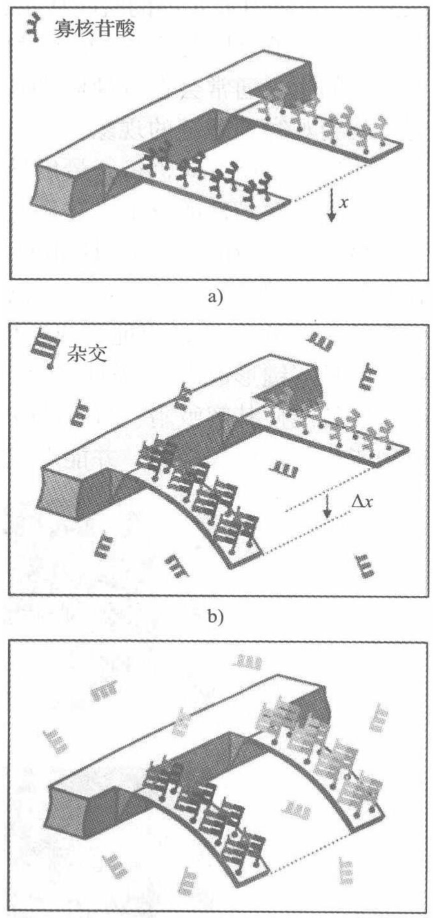


图 14-10（见彩插图 14-10）
DNA 杂交过程的简单图示。
每个悬臂梁的面上通过功能化固定上不同的寡核苷酸序列（红色或蓝色）
a）当未反应时，两个悬臂梁之间的信号差异为 0　b）通入第一种寡核苷酸（绿色），由于其能和一个悬臂梁上固定的寡核苷酸（红色）互补，因此引起两个悬臂梁之间信号产生差异　c）通入第二种寡核苷酸，由于其能和第二个悬臂梁上序列（蓝色）互补，因此引起这个悬臂梁也发生弯曲（Fritz，J. 等人［2000］"Translating Biomolecular Recognition into Nanomechanics," Science 288，pp. 316-18.）

这种纳米机械鼻既可以定性，又能定量。它可以对检测分子的有无进行定性的判定，又可以检测灵敏度达皮摩尔级的分子浓度。这种悬臂梁传感器既包括了分子间相互作用，又包括了分子-基片之间的相互作用，是 MEMS 技术和纳米技术很好的结合。

另一个例子是纳米机械振荡器［Craighead，2000；Ilic 等人，2004］。这个传感器也是使用悬臂梁阵列，但是不同的是，悬臂梁的表面修饰的是抗体分子，可以检测特定的细菌。通过检测反应过程中的共振频率变化就可以检测结合的细菌。在真空条件下可以达到很高的灵敏度（见图 14-11）。

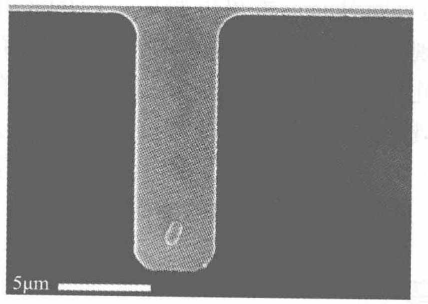


图 14-11　在涂敷有抗体的硅镍悬臂梁振荡器上的单个大肠杆菌电镜照片

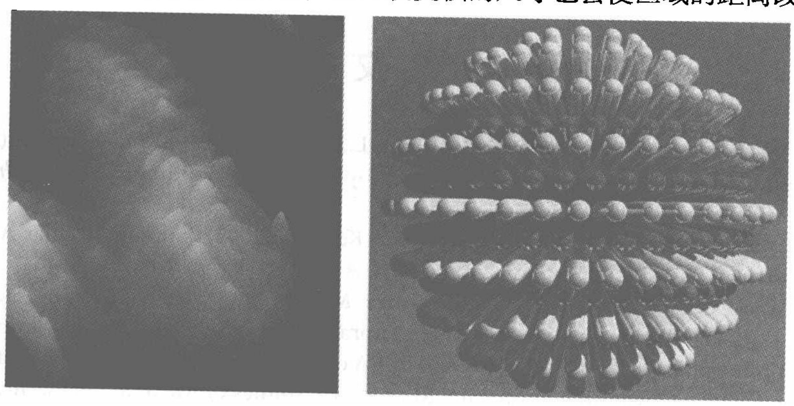
这两种传感器都表明当分子和 MEMS/NEMS 技术相结合，会出现很多的机会，在未来必将得到更好的发展。

14.4.2　功能性的新材料

通过有机分子对具备纳米结构的纳米材料表面进行修饰及功能化，取得了很大的发展。单分子修饰的纳米金属粒子（monolayer-protected metal nanoparticle，MPMN）就是一个很好的例子。通过控制纳米材料的尺度以及在原子级别上精确控制表面的吸附分子，会使材料出现新的特性或者大的改变。

一个 MPMN 通常包含有一个金属核心和配体的壳。Stellacci 的课题组发现配体混合物会在纳米金上自组装成非常有序的区域［Jackson 等人，2004］。而且，这些区域被不同的相隔开，长度只有 5Å。这些纳米粒子可以通过一步法合成出来，而且发现改变金属核的尺寸及配体的配比，也使表面形貌有极大的改变。

Jackson（2004）制备了包含有金核及 OT（octanethiol）及 MPA 混合物配体的 MPMN，通过 STM、XRD 和 TEM 的观察，发现配体在金核的外面排列成平行的波纹状结构（见图 14-12）。如果只用单一的配体就不会出现这种状况，而是头部形成六边形的排列，调整配体的配比，波纹结构的峰谷也会相应地改变，而且改变核的尺寸也会使区域的距离改变。



a)　　b)

图 14-12　Decanethiol/MPA（2∶1，摩尔比）在纳米金上的自组装。
a）在 STM 照片下呈现出波纹状结构　b）MPMN 的结构示意图

这种新型的 MPMNs 结构表明其有可能可以避免蛋白的非特异性吸附，这使得它可以被用来制作生物传感器。这种现象是小尺度效应的体现。配体壳的波纹状结构可以包含有相互交错的亲水和疏水结构。因此蛋白可以选择吸附在亲水或疏水的基团上。由于这些波纹结构小于蛋白的尺寸，因此蛋白既受到拉力又受到推力，最后的合力将为零，导致蛋白吸附不稳定。Jackson 观察到将 MPMNs 暴露到高浓度的蛋白溶液 24h 后，无论在波纹结构上，还是 OT/MPA 修饰的纳米颗粒上，都观察不到蛋白的吸附。

14.5 结论和前景展望

有机功能化表面能提供很多有用的特性，并可以用在很多领域上，但是，必须对分子-分子之间以及分子-基片之间的相互作用有充分的了解，因为这是决定自组装的主要因素，从而影响最终成膜的效果。

本章介绍了很多关于自组装的前沿工作，它们表明分子间的相互作用对自组装膜的形成有重要的作用，这些例子说明了范德华力、直接键合以及金属-配体之间的相互作用都有可能被用来制作新型的器件。表面的形貌以及配体的组成结构的轻微改变都会对自组装膜产生巨大的影响。

本章的另一个目的是说明分子-基片之间的作用力对自组装膜有重要影响，并表明表面的性质如何对分子的吸附产生积极或被动的影响。通过硫醇和金（111）面的相互作用说明表面是如何只对特定的分子敏感。另外的例子主要是说明强的分子-基片之间的作用力甚至会造成表面的重新构建。这些方法都可以在功能化表面的工作中得到应用，如传感器的修饰。

最后介绍的是已完成的将有机分子整合到 MEMS/NEMS 制备新型传感器的工作，以及使用自组装方法制备新型纳米材料的工作。

吸附过程的驱动力和机制仍需要很深入的了解。通过研究，科学家们能够将这些过程整合到硅工艺中，创造出更多更复杂的纳米结构，这是一个激动人心的时刻，充满了机遇和挑战。

参考文献

[1] Barth, J.V., Weckesser, J., Cai, C., Günter, P., Bürgi, L., Jeandupeaux, O., and Kern, K. (2000) "Building Supramolecular Nanostructures at Surfaces by Hydrogen Bonding," *Angew. Chem. Int. Ed.* **39**, pp. 1230–34.

[2] Barth, J.V., Weckesser, J., Lin, N., Dmitriev, A., and Kern K. (2003) "Supramolecular Architectures and Nanostructures at Metal Surfaces," *Appl. Phys. A* **76**, pp. 645–52.

[3] Barth, J.V., Weckesser, J., Trimarchi, G., Vladimirova, M., De Vita, A., Cai, C., Brune, H., Günter, P., and Kern K. (2002) "Stereochemical Effects in Supramolecular Self-Assembly at Surfaces: 1-D vs. 2-D Enantiomorphic Ordering for PVBA and PEBA on Ag(111)," *J. Am. Chem. Soc.* **124**, pp. 7991–8000.

[4] Besenbacher, F. (1996) "Scanning Tunnelling Microscopy Studies of Metal Surfaces," *Rep. Prog. Phys.* **59**, pp. 1737–1802.

[5] Binnig, G., Quate, C.F., and Gerber, Ch. (1986) "Atomic Force Microscope," *Phys. Rev. Lett.* **56**, pp. 930–933.

[6] Binnig, G., and Rohrer H. (1999) "In Touch with Atoms," *Rev. Mod. Phys.* **71**, S324–S330.

[7] Binnig, G., Rohrer, H., Gerber, Ch., and Weibel E. (1982) "Surface Studies by Scanning Tunneling

Microscopy," *Phys. Rev. Lett.* **49**, pp. 57–61.

[8] Brust, M., Fink, J., Bethell, D., Schiffrin, D.J., and Kiely C. (1995) "Synthesis and Reactions of Functionalised Gold Nanoparticles," *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **16**, pp. 1655–56.

[9] Brust, M., Walker, M., Bethell, D., Schiffrin, D.J., and Whyman R. (1994) "Synthesis of Thiol-Derivatised Gold Nanoparticles in a Two-Phase Liquid–Liquid System," *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 7, pp. 801–2.

[10] Craighead, H.G. (2000) "Nanoelectromechanical Systems," *Science* **290**, pp. 1532–35.

[11] Dmitriev, A., Lin, N., Weckesser, J., Barth, J.V., and Kern, K. (2002) "Supramolecular Assemblies with Trimesic Acid at a Cu(100) Surface," *J. Phys. Chem. B* **106**, pp. 6907–12.

[12] Eigler, D.M., and Schweizer E.K. (1990) "Positioning Single Atoms with a Scanning Tunnelling Microscope," *Nature* **344**, pp. 524–26.

[13] Fritz, J., Baller, M.K., Lang, H.P., Rothuizen, H., Vettiger, P., Meyer, E., Güntherodt, H.-J., Gerber, Ch., and Gimzewski, J.K. (2000) "Translating Biomolecular Recognition into Nanomechanics," *Science* **288**, pp. 316–18.

[14] Giancarlo, L.C., and Flynn, G.W. (2000) "Raising Flags: Applications of Chemical Marker Groups to Study Self-Assembly, Chirality, and Orientation of Interfacial Films by Scanning Tunneling Microscopy," *Acc. Chem. Res.* **33**, pp. 491–501.

[15] Heinrich, A.J., Lutz, C.P., Gupta, J.A., and Eigler, D.M. (2002) "Molecule Cascades," *Science* **298**, pp. 1381–87.

[16] Holliday, B.J., and Mirkin, C.A. (2001) "Strategies for the Construction of Supramolecular Compounds through Coordination Chemistry," *Angew. Chem. Int. Ed.* **40**, pp. 2022–43.

[17] Ilic, B., Craighead, H.G., Krylov, S., Senaratne, W., Ober, C., and Neuzil, P. (2004) "Attogram Detection Using Nanoelectromechanical Oscillators," *J. App. Phys.* **95**, pp. 3694–703.

[18] Jackson, A.M., Myerson, J.W., and Stellacci, F. (2004) "Spontaneous Assembly of Subnanometre–Ordered Domains in the Ligand Shell of Monolayer-Protected Nanoparticles," *Nat. Mater.* 3, pp. 330–36.

[19] Kiely, C.J., Fink, J., Brust, M., Bethell, D., and Schiffrin, D.J. (1998) "Spontaneous Ordering of Bimodal Ensembles of Nanoscopic Gold Clusters," *Nature* **396**, pp. 444–46.

[20] Lang, H.P., Baller, M.K., Battiston, F.M., Fritz, J., Berger, R., Ramseyer, J.-P., Fornaro, P., Meyer, E., Günterodt, H.-J., Brugger, J., Drechsler, U., Rothuizen, H., Despont, M., Vettiger, P., Gerber, Ch., and Gimzewski, J.K. (1999) "The Nanomechancial Nose," *Technical Digest of MEMS '99, 12th IEEE International Micro Electro Mechanical Systems Conference*, pp. 9–13, Jan. 17–21, Orlando, FL, USA.

[21] Lin, N., Dmitriev, A., Weckesser, J., Barth, J.V., and Kern, K. (2002) "Real-Time Single-Molecule Imaging of the Formation and Dynamics of Coordination Compounds," *Angew. Chem. Int. Ed.* **41**, pp. 4779–83.

[22] Lopinski, G.P., Wayner, D.D.M., and Wolkow, R.W. (2000) "Self-Directed Growth of Molecular Nanostructures on Silicon," *Nature* **406**, pp. 48–51.

[23] Moore, G.E. (1965) "Cramming More Components onto Integrated Circuits," *Electronics* **38**, pp. 114–18.

[24] Neddermeyer, H. (1996) "Scanning Tunnelling Microscopy of Semiconductor Surfaces," *Rep. Prog. Phys.* **59**, pp. 701–69.

[25] Otero, R., Naitoh, Y., Rosei, F., Jiang, P., Thostrup, P., Gourdon, A., Laegsgaard, E., Stensgaard, I., Joachim, C., and Besenbacher, F. (2004) "One Dimensional Assembly and Selective Orientation of Lander Molecules on a O–Cu Template," *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, pp. 2092–95.

[26] Piner, R.D., Zhu, J., Xu, F., Hong, S., and Mirkin, C.A. (1999) "Dip–Pen Nanolithography," *Science* **283**, pp. 661–63.

[27] Pitters, J.L., Piva, P.G., Tong, X., and Wolkow, R.A. (2003) "Reversible Passivation of Silicon Dangling Bonds with the Stable Radical TEMPO," *Nano Lett.* **3**, pp. 1431–35.

[28] Rosei, F. (2004) "Nanostructured Surfaces: Challenges and Frontiers in Nanotechnology," *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, pp. S1373–S1436.

[29] Rosei, F., and Rosei R. (2002) "Atomic Description of Surface Processes: Diffusion and Dynamics," *Surf.*

Sci. **500**, pp. 395–413.

[30] Rosei, F., Schunack, M., Jiang, P., Gourdon, A., Laegsgaard, E., Stensgaard, I., Joachim, C., and Besenbacher, F. (2002) "Organic Molecules Acting as Templates on Metal Surfaces," *Science* **296**, pp. 328–31.

[31] Rosei, F., Schunack, M., Naitoh, Y., Jiang, P., Gourdon, A., Laegsgaard, E., Stensgaard, I., Joachim, C., and Besenbacher, F. (2003) "Properties of Large Organic Molecules on Metal Surfaces," *Prog. Surf. Sci.* **71**, pp. 95–146.

[32] Schreiber, F. (2000) "Structure and Growth of Self-Assembling Monolayers," *Prog. Surf. Sci.* **65**, pp. 151–256.

[33] Schunack, M. (2002) "Scanning Tunneling Microscopy Studies of Organic Molecules on Metal Surfaces," Ph.D. thesis, University of Aarhus.

[34] Schunack, M., Rosei, F., Naitoh, Y., Jiang, P., Gourdon, A., Laegsgaard, E., Stensgaard, I., Joachim, C., and Besenbacher, F. (2002) "Adsorption Behavior of Lander Molecules on Cu(110) Studied by Scanning Tunnelling Microscopy," *J. Chem. Phys.* **117**, pp. 6259–65.

[35] Stepanow, S., Lingenfelder, M., Dmitriev, A., Spillmann, H., Delvigne, E., Lin, N., Deng, X., Cai, C., Barth, J.V., and Kern, K. (2004) "Steering Molecular Organization and Host–Guest Interactions Using Two-Dimensional Nanoporous Coordination Systems," *Nat. Mater.* **3**, pp. 229–33.

[36] Weckesser, J. (2000) "Atomic Scale Observations of Large Organic Molecules at Metal Surfaces: Bonding, Ordering and Supramolecular Self-assembly," Ph.D. thesis, Ecole Polytechnique Federale de Lausanne.

[37] Weckesser, J., Barth, J.V., Cai, Ch., Müller, B., and Kern, K. (1999) "Binding and Ordering of Large Organic Molecules on an Anisotropic Metal Surface: PVBA on Pd(110)," *Surf. Sci.* **431**, pp. 168–73.

[38] Weckesser, J., Barth, J.V., and Kern, K. (1999) "Direct Observation of Surface Diffusion of Large Organic Molecules at Metal Surfaces: PVBA on Pd(110)," *J. Chem. Phys.* **110**, pp. 5351–54.

[39] Whitesides, G.M., Mathias, J.P., and Seto, C.T. (1991) "Molecular Self-Assembly and Nanochemistry: A Chemical Strategy for the Synthesis of Nanostructures," *Science* **254**, pp. 1312–19.

[40] Wintgens, D., Yablon, D.G., and Flynn, G.W. (2003) "Packing of $HO(CH_2)_{14}COOH$ and $HO(CH_2)_{15}COOH$ on Graphite at the Liquid–Solid Interface Observed by Scanning Tunneling Microscopy: Methylene Unit Direction of Self-Assembly Structures," *J. Phys. Chem. B.* **107**, pp. 173–79.

[41] Wolkow, R.A. (1999) "Controlled Molecular Adsorption on Silicon: Laying a Foundation for Molecular Devices," *Annu. Rev. Phys. Chem.* **50**, pp. 413–41.

国际视野 科技前沿

本书主要介绍MEMS技术中材料和加工方面的知识。包括MEMS中的材料，MEMS制造，LIGA 及其微模压，基于X射线的加工，EFAB技术及其应用，单晶SiC MEMS 制造、特性与可靠性，用于碳化硅体微加工的等离子体反应深刻蚀，聚合物微系统材料和加工，光诊断方法考察微流道的入口长度，应用于航空航天的微化学传感器，恶劣环境下的MEMS器件封装技术，纳机电系统制造技术，分子自组装基本概念及应用。

本书主要面向MEMS专业的高年级本科生和研究生，也可供MEMS技术研究人员参考。

上架指导：工业技术/ 机械工程/机电一体化

ISBN 978-7-111-28597-7

地址：北京市百万庄大街22号
电话服务
社服务中心：(010)88361066
销 售 一 部：(010)68326294
销 售 二 部：(010)88379649
读者服务部：(010)68993821
邮政编码：100037
网络服务
门户网：http://www.cmpbook.com
教材网：http://www.cmpedu.com
封面无防伪标均为盗版

ISBN 978-7-111-28597-7
封面设计：鞠杨
定价：63.00元